

1(4)

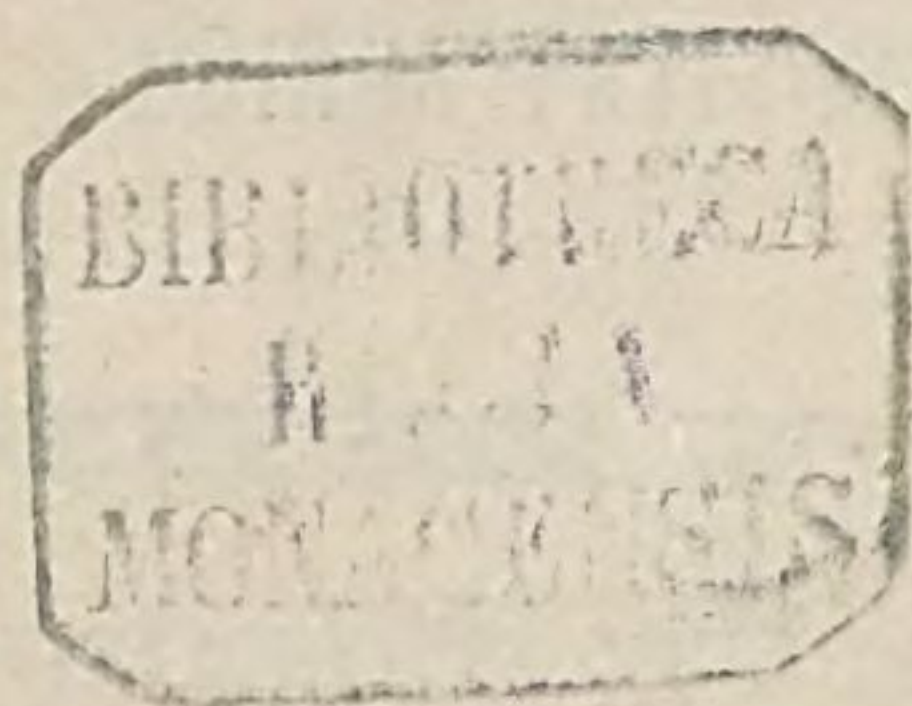
q B

ÜBER EINIGE DERIVATE
DER
BENZIDINMETAMONOSULFOSÄURE
UND ÜBER
EINIGE DERIVATE
DER
METAPARADIAMIDOBENZOËSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR
ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE
VORGELEGT DER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT
DER
UNIVERSITÄT ZÜRICH
VON
ANTON ZEHRA
AUS TEPLITZ (BÖHMEN).

BEGUTACHTET VON DEN HERREN: { PROF. DR. V. MERZ,
PROF. DR. H. ABELJANZ.

TEPLITZ
DRUCK VON C. WEIGEND. — SELBSTVERLAG.
1890.



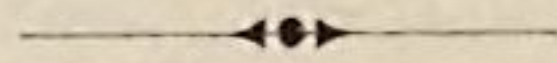
Hier nun sei es mir eine freudige Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Merz für sein reges Interesse an dem 2. Theil der Arbeit, mit dem Er mich stets beehrte, die Versicherung meines wärmsten Dankes auszusprechen.

Seinen lieben Eltern
in dankbarer Verehrung gewidmet

vom

Verfasser.

Ueber einige Derivate
der
Benzidinmonosulfosäure.



Einleitung.

Durch direkte Einwirkung von Salpetersäure auf Amine kann man nur schwer Nitroprodukte erhalten, aber sehr leicht, wenn man nach A. W. Hoffmann statt der Amine deren Acetylderivate verwendet.

Diese Acetylderivate konnten aber aus den Aminen der aromatischen Sulfosäuren durch Behandeln mit Acetylchlorid oder Essigsäurenhydrid direkt nicht erhalten werden oder wenigstens nicht in brauchbarer Form, denn die so erhaltenen Produkte sind blos schmierige, harzige Massen.

R. Nietzki¹⁾ und Th. Benckiser²⁾ wendeten nun statt der freien Amidosulfosäuren deren Salze an und erhielten nun Produkte durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, welche leicht pulverisirt und unter gewissen Umständen auch krystallisirt erhalten werden können.

Die beiden Forscher zeigten nun auch, dass in dieses so erhaltene Produkt ebenfalls leicht eine Nitrogruppe eintreten kann.

Die Verwerthung dieser Reaction für die Sulfamilsäure, mehrere Toluidin — und Naphtylaminsulfosäuren zeigte die Allgemeinheit derselben.

1) B. XVII 707.

2) B. XVIII 294.

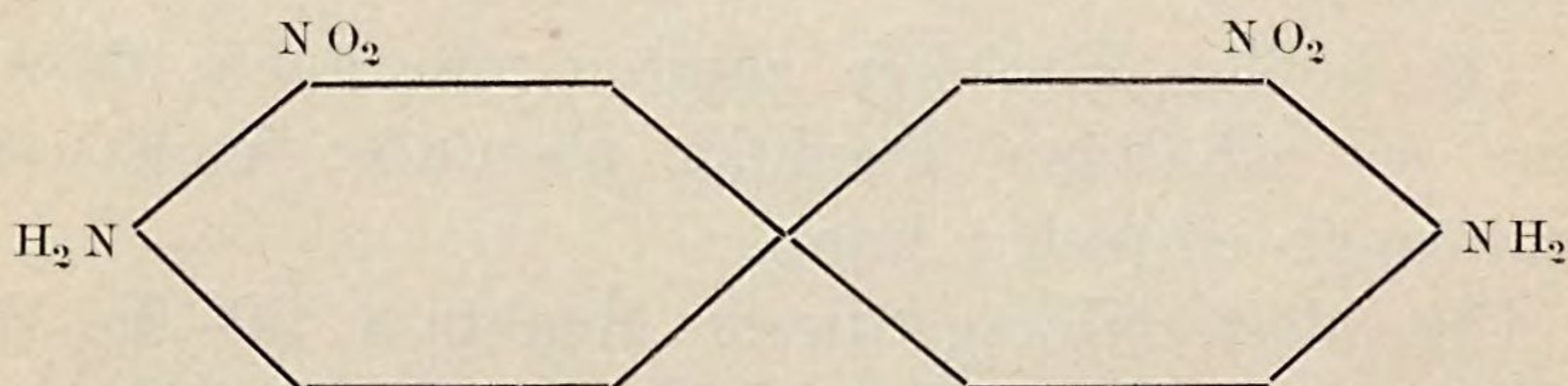
Zugleich fanden sie, dass die Nitrogruppe bei besetzter Parastellung, stets in Orthostellung zur Amidogruppe tritt, was schon Beilstein³⁾ und Kuhlberg⁴⁾ früher allgemein beobachtet hatten.

Zweck dieser Arbeit war nun, die Anwendbarkeit dieser Beobachtungen auf die Benzidinmonosulfosäure zu erproben.

Das Benzidin wurde von Zinin⁵⁾ 1845 zuerst hergestellt durch Umsetzung von Hydrazobenzol in saurer Lösung und näher untersucht.

Fittich zeigte dann, dass es ein Diamidodiphenyl ist, was später von Gries bestätigt wurde. G. Schulz⁶⁾ bewies endlich 1874, dass die Amidogruppen in der Parastellung zur Bindungsstelle sich befinden. Erst durch die Entdeckung der Tetrazofarbstoffe bekam das Benzidin eine technische Wichtigkeit.

Diacetylbenzidin liefert beim Nitriren mit rauchender Salpetersäure das von Strakosch entdeckte m-Dinitrobenzidin, dessen Nitrogruppen in der Orthostellung zu den Amidogruppen stehen, was von Ph. Brunner und O. N. Witt durch Herstellung des entsprechenden Amins und Azinen bewiesen wurde. Es hat also folgende Constitution :



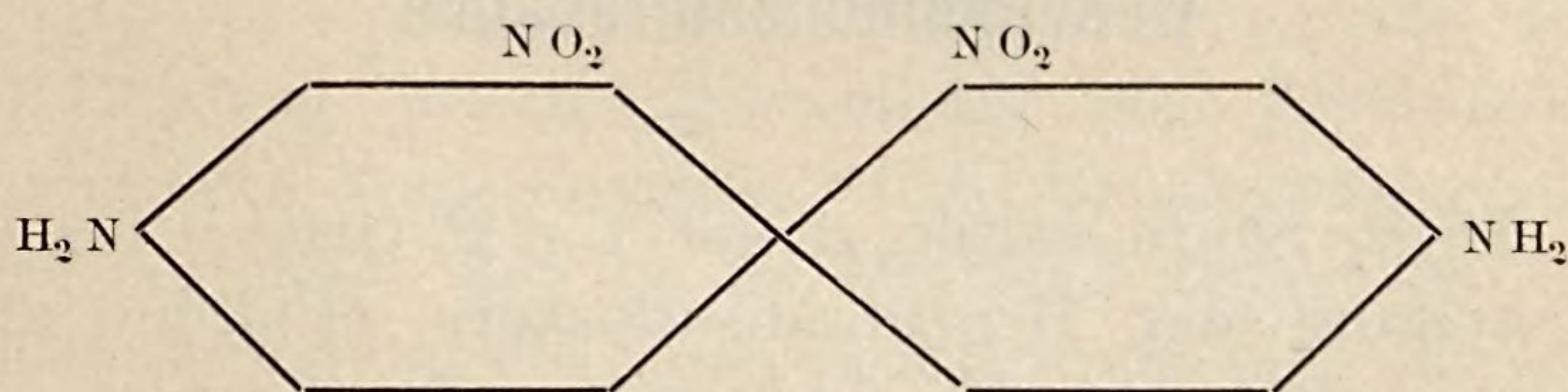
3) Ann. 155. 23.

4) B. XX 1023.

5) J. pr. Ch. 36. 93.

6) Ann. Ch. 174. 226. B. 14. 82.

Ganz kürzlich wurde von E. Täuber⁷⁾ durch Nitriren einer Lösung von Benzidinsulfat in viel Schwefelsäure auch ein Ortho-Mono und Dinitrobenzidin hergestellt, welch letzteres nachfolgende Formel hat :



Es war auch deshalb interessant die Benzidinmonosulfosäure in Bezug auf ihre Nitrierungsfähigkeit zu untersuchen, weil sich in zwei Kernen nur eine Sulfogruppe befindet gegenüber zwei Amidogruppen und ein ähnlicher unsymmetrischer Fall in dieser Richtung noch nicht untersucht worden ist.

⁷⁾ B. XXIII 794.

Benzidinmonosulfosäure.

Diese Säure wurde zuerst von P. Gries¹⁾ bei der Darstellung der Benzidindisulfosäure erhalten, aber von dem Forscher für ein Isomeres der letzteren gehalten. Er fand für dieses angebliche Isomere, dass es in Salzsäure leicht löslich ist und eine gegenüber der ersten Säure leicht lösliche Tetrazoverbindung liefert. —

Erst Ende vergangenen Jahres wurde durch eine Veröffentlichung von P. Gries und C. Duisberg²⁾ die wahre Natur dieser Säure aufgeklärt und die technische Herstellungsweise angegeben. Man stellt die Säure im Kleinen am besten her, indem man 4 Theile gewöhnliche 96% Schwefelsäure mit 1 Theil rauchender Schwefelsäure (20%) mischt, in dieses Gemisch 1 Theil Benzidinsulfat einträgt und im Oelbad durch zwei Stunden auf 170° erhitzt. Dann giesst man auf wenig Eis und lässt längere Zeit stehen. (Das Erhitzen des sauren Benzidinsulfates eignet sich im Kleinen viel weniger gut.) Die rohe Säure wird sodann abgesaugt, in Ammoniak gelöst und mit Essigsäure versetzt. Die Monosulfosäure scheidet sich auf diese Weise aus, während die übrigen Säuren gelöst bleiben.

1) B. XIV 300.

2) B. XXII 2459.

Die Säure ist auch in heissem Wasser fast unlöslich, kann aber durch Kochen ihrer Salze mit Thierkohle leicht gereinigt werden. Mit Salzsäure bildet sie ein Chlorhydrat von der Formel $C_{12} N_2 H_{10} S O_3 H H Cl$.

Ich war kurz vor der Veröffentlichung von Gries und Duisberg, bei der Herstellung der Disulfosäure, auf gleichem Wege ebenfalls auf die Benzidinmonosulfosäure gestossen und da die Herren Forscher nur eine Chlorbestimmung des Chlorhydrates und eine Baryumbestimmung des Baryumsalzes veröffentlicht haben, so erlaube ich mir an dieser Stelle eine vollständigere Analyse der freien Säure zu geben, um die Zusammensetzung derselben ausser allen Zweifel zu stellen. Die Elementaranalysen wurden für alle diese Sulfosäurederivate mit Bleichromat im geschlossenen Rohre vorgenommen.

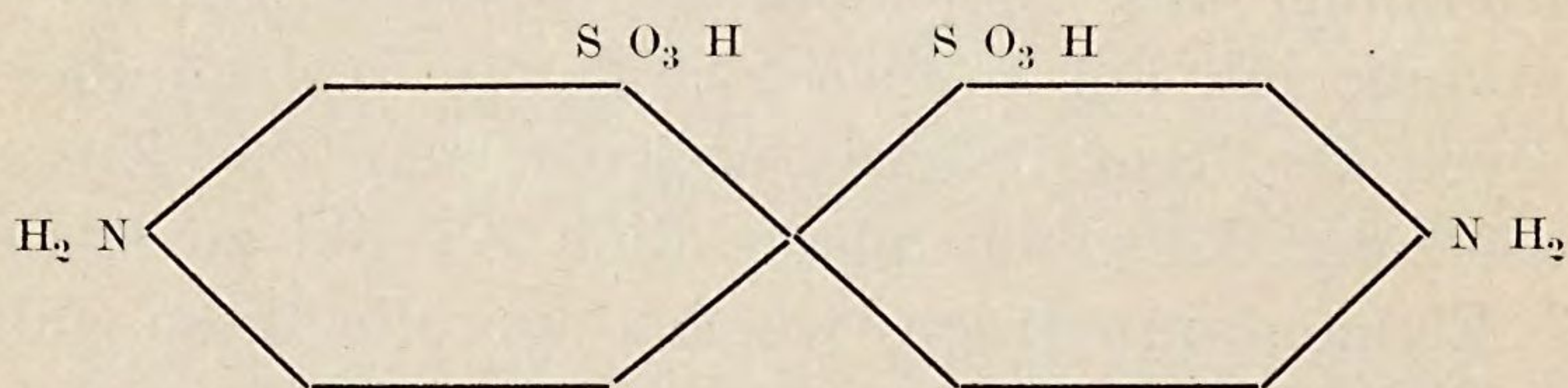
- I. { 0,24 g. Substanz gaben 0,4796 g. Kohlensäure
 „ „ „ 0,109 „ Wasser.
 II. 0,1534 g. Substanz gaben 14,8 cm³ Stickstoff bei
 739 mm Barometerstand und einer Temperatur
 von 20° C.

Gefunden		Gerechnet
I	II	$C_{12} H_{11} N_2 S O_3 H$
C . . 54,5 ⁰ ₀		54,5 ⁰ ₀
K . . 5 ⁰ ₀		4,5 ⁰ ₀
N	11 ⁰ ₀	10,6 ⁰ ₀

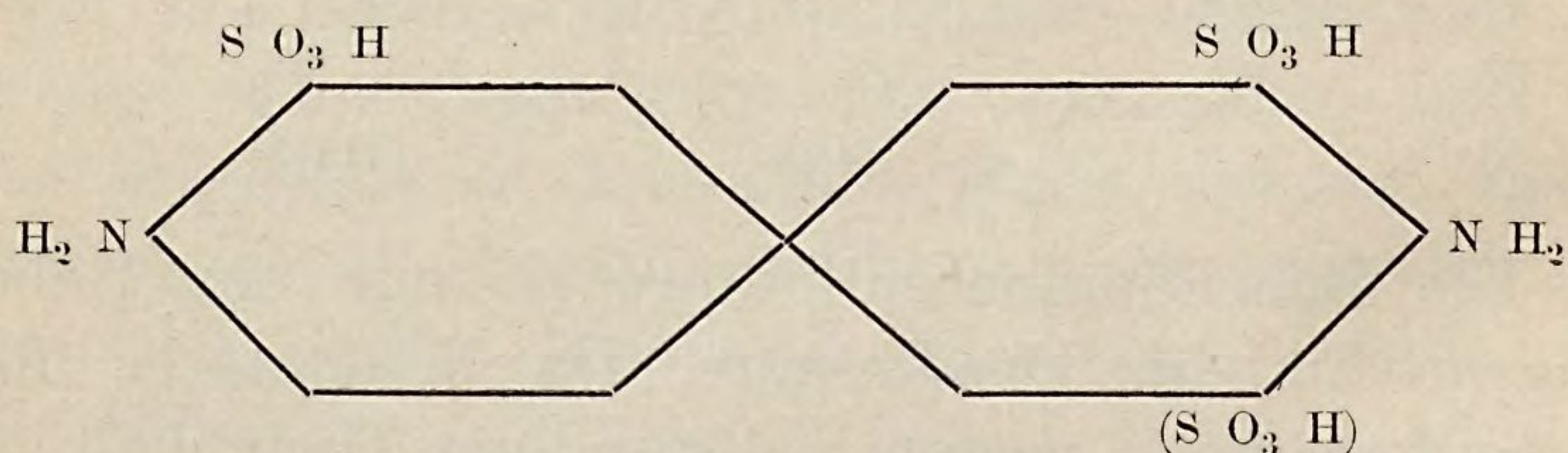
Die Benzidinmonosulfosäure ist nur ein Uebergangsprodukt zur Disulfosäure. Da in letzterer aber die Sulfogruppen wegen vollständiger Gleichheit der beiden Kerne, auch gleiche Stellung haben müssen, so ist die Constitution der Disulfosäure auch mass-

gebend für die der Monosulfosäure, denn eine Umlagerung anzunehmen entbehrt unter diesen Umständen jeder Wahrscheinlichkeit u. eine zweite Benzidindisulfosäure kann nur auf Umwegen dargestellt werden.

Da nun die Benzidinorthodisulfosäure, deren Constitution ¹⁾ als solche bekannt ist, da sie aus der Metanitrobenzolsulfosäure durch alkalische Reduktion und Umlagerung dargestellt wird und also folgende Constitution haben muss;

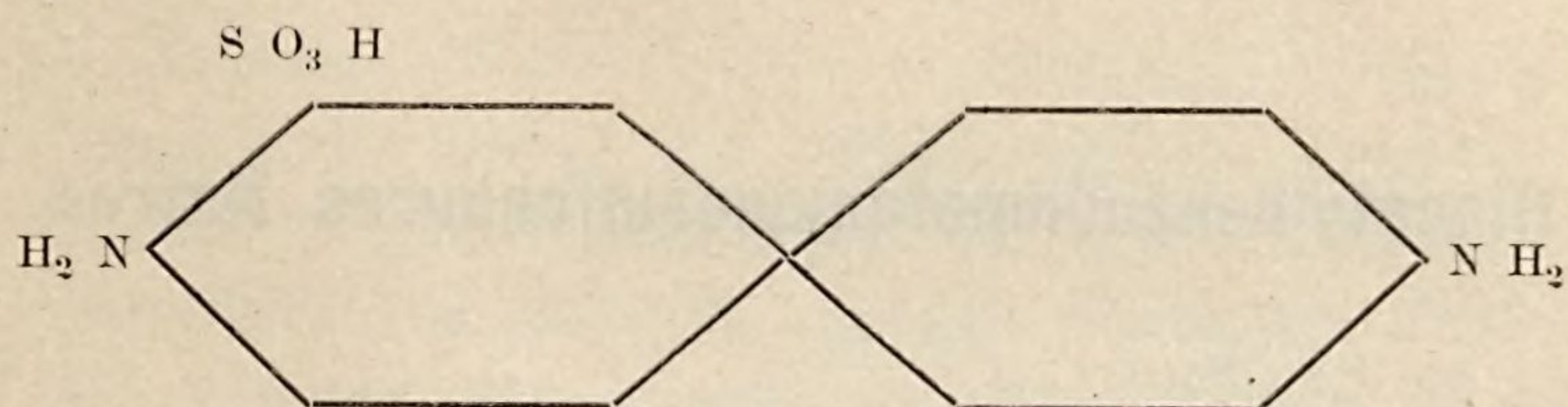


sich sehr wesentlich von der direkt aus Benzidin hergestellten Disulfosäure unterscheidet, besonders in den Tetrazofarbstoffen, da diejenigen aus der Benzidinorthodisulfosäure ungebeizte Baumwolle überhaupt nicht färben, so kann die direkt erhaltene Säure nur nachstehende Constitution haben, wenn man das mögliche geometrische Isomere ausser Betracht lässt:

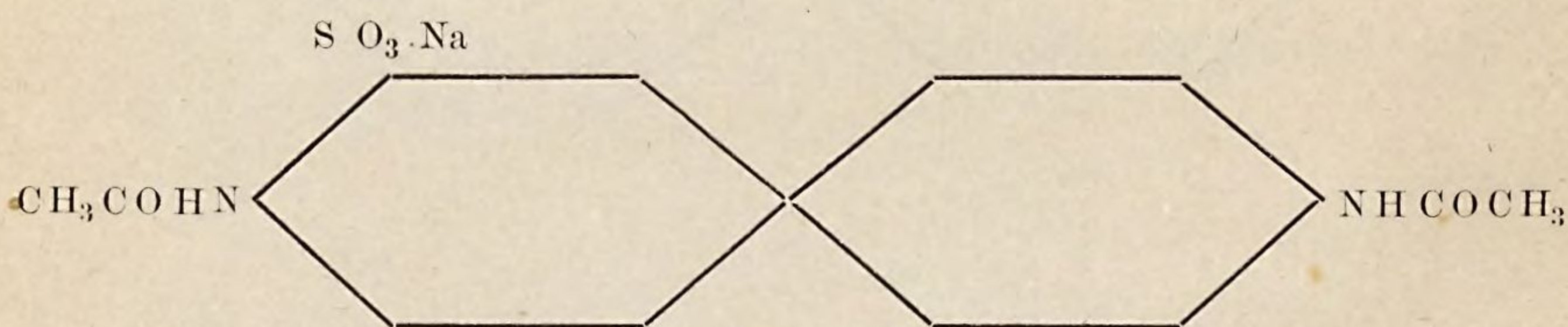


¹⁾ B. XXII 2464.

Es ist also eine Benzidinmetadisulfosäure. Die Benzidinmetamonomosulfosäure kann daher nur nachfolgende Constitution haben:



Diacetylbenzidinmetamonosulfosaures Natron.



Man stellt zuerst das Natronsalz der Benzidinmonosulfosäure her, indem man den durch Essigsäure erhaltenen Niederschlag gut wäscht, trocknet und in Wasser suspendirt mit der berechneten Menge Soda versetzt.

Unter Aufbrausen löst sich nun die Säure. Man filtrirt die braune Flüssigkeit und dampft zur Trockene.

Das Natronsalz krystallisirt in grossen leicht löslichen Nadeln, welche wahrscheinlich dem monoklinen System angehören und wasserhaltig sind.

Der Abdampfrückstand wird pulverisirt und mit etwas mehr als dem gleichen Teile Essigsäureanhydrid durch längere Zeit auf 140° im Oelbad erhitzt unter Anwendung eines Rückflusskühlers. Die Masse wird dann auf dem Wasserbade so lang erhitzt, bis alles Essigsäureanhydrid vertrieben ist und gepulvert. Durch Essigsäure wird zwar in der Kälte das Natron nicht herausgenommen, wohl aber wirkt sie in der Kochhitze etwas ein unter Ausscheidung der schmierigen freien Diacetylsäure.

Der Körper ist im Gegensatz zu allen bis jetzt untersuchten Acetylverbindungen der amidosulfosauren Alkalisalze in kaltem Wasser schwer löslich.

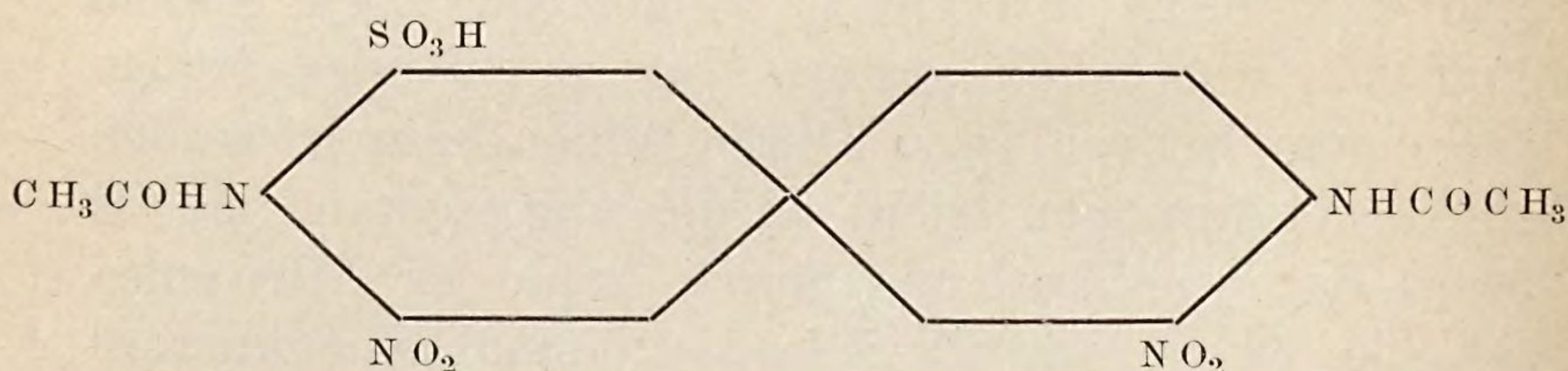
In heissem Wasser löst er sich aber ungemein leicht und kann daher gut umkrystallisirt werden.

In Alkohol und Aether ist der Körper unlöslich. Er krystallisirt in schönen, langen, farblosen Nadeln und die Flüssigkeit erstarrt bei genügender Menge zu einem weissen Brei. Durch Mineralsäuren werden die Acetylgruppen leicht wieder abgespalten und es wird die freie Säure regenerirt. Auch für Nitrirungszwecke ist es gut, die Substanz einmal umzukrystallisiren, da der Verlust nicht sehr gross und die Ausbeute an Nitroprodukt viel besser ist. Die Analysen ergaben für bei 100° getrocknete Substanz nachstehende Resultate:

- I. { 0,291 g. Substanz gaben 0,5514 g. Kohlensäure
 { 0,291 „ „ „ 0,12 „ Wasser
- II. 0,301 g. Substanz gaben 0,054 g. Natriumsulfat.

Gefunden		Gerechnet für				
I	II	C ₁₆ .	H ₁₅ ,	N ₂ .	O ₅	S. N _a
C . . 51,6 ⁰ ₀					51,9 ⁰ ₀	
H . . 4,5 ⁰ ₀					4,1 ⁰ ₀	
N _a	5,8 ⁰ ₀				6,2 ⁰ ₀	

Metadinitrodiacetylbenzidinmetamonosulfosäure.



Nach Nietzki und Benckiser kann man im Allgemeinen auf zwei Arten zu den Nitroamidossulfosäuren kommen.

Entweder man nitriert die Auflösung der Acetylsulfosäure in conc. Schwefelsäure direkt oder man sulfoniert gleich das Acetylprodukt der ursprünglichen Base und nitriert dann sofort die so erhaltene Lösung der Acetylsulfosäure.

Für die Benzidinmonosulfosäure konnte nur die erste Methode in Anwendung kommen, da die Sulfonierung nicht glatt vor sich geht, sondern eine ganze Reihe von Sulfosäuren, neben unverändert bleibendem Benzidin entstehen.

Es wurden daher 1 Theil des diacetylbenzidinmonosulfosauren Natrons in 5 Theilen conc. Schwefelsäure durch längeres Stehenlassen bei 40—50° gelöst. Wenn die Temperatur viel höher steigt, so tritt beim späteren Nitriren Verschmierung ein.

Die dunkel gefärbte Lösung wird nun in Eis gekühlt und bei einer Temperatur von +5° C. die theo-

retische Menge der mit einem gleichen Volumen conc. Schwefelsäure versetzten Salpetersäure, in kleinen Portionen, aber doch möglichst bald hintereinander zu gesetzt. Dabei tritt eine sehr merkliche Erwärmung auf. Man giesst dann sofort auf die $1\frac{1}{2}$ fache Menge Eis.

Es scheidet sich nun entweder gleich oder nach kurzem Stehen das Nitroprodukt aus. Dasselbe ist schön orangegegelb, aber von einer so gelatinösen Beschaffenheit, dass es auch auf der Saugpumpe nur sehr langsam die Mutterlauge abgiebt. Je schneller man nitriert und je reiner die angewendete Substanz ist, um so weniger schleimig scheint sich das Produkt im Allgemeinen abzuscheiden. In Wasser ist der Körper sehr leicht löslich, aber mitunter erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einer gelatinösen Masse. Auch in Alkohol ist der Körper leicht löslich.

Für die Analyse musste daher versucht werden ein Salz herzustellen. Zu dem Zwecke wurde der schon gut abgesaugte Nitrokörper auf einem Thonteller noch möglichst vollständig von Schwefelsäure befreit, dann in etwas Wasser gelöst, zum Kochen erhitzt und die ungefähr gleiche Menge conc. Kalilauge zugesetzt.

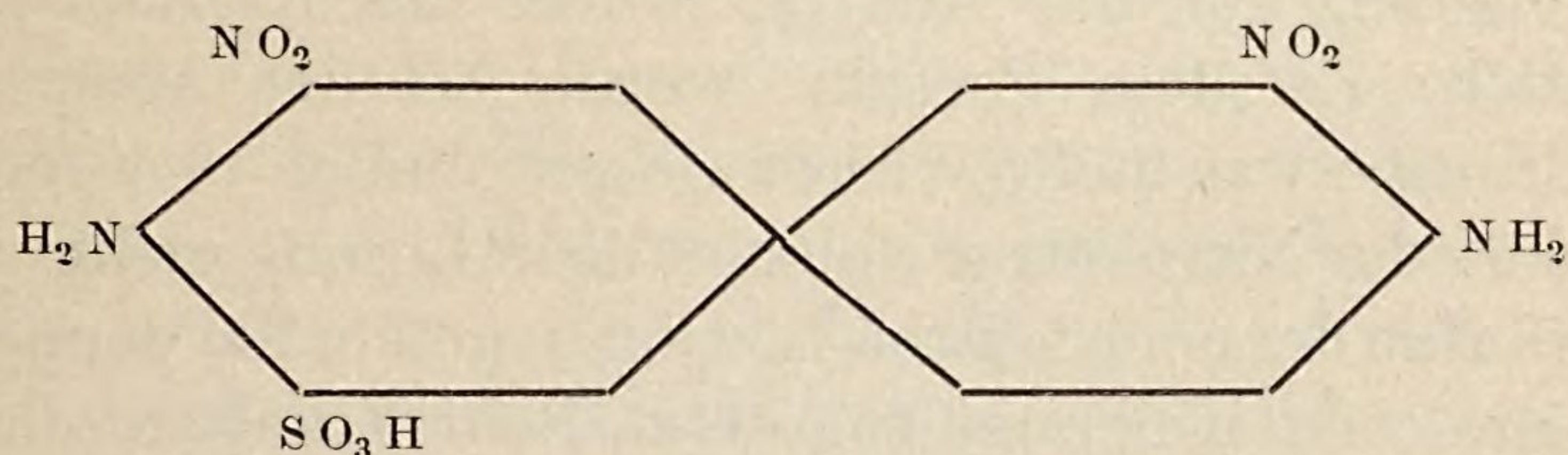
Beim Erkalten schieden sich kleine gelbe Nadelchen aus, die aber auch unter Umständen eine bedeutende Grösse erreichen können. Dieselben sind in kaltem Wasser nicht sehr leicht löslich, wohl aber in heissem und können daher leicht umkrystallisirt werden. In Alkohol ist der Körper unlöslich. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

I. { 0,1304 g. Substanz gaben 0,1934 g. Kohlensäure
 " " " " 0,039 g. Wasser.

II. 0,1342 g. Substanz gaben 13,6 cm³ Stickstoff bei einem Barometerstand von 745 mm und einer Temperatur von 13° C.

	Gefunden		Gerechnet					
	I	II	C ₁₆	H ₁₃	N ₄	O ₉	S	K.
C . .	40,4 ⁰ / ₀						40,3 ⁰ / ₀	
K . .	3,3 ⁰ / ₀						2,7 ⁰ / ₀	
N		11,9 ⁰ / ₀					11,7 ⁰ / ₀	

Metadinitrobenzidinmetamonosulfosäure.



Zur Abspaltung der Acetylgruppen wurde der Acetylnitrokörper mit wenig verdünnter Schwefelsäure (1:2) angerührt und auf dem kochenden Wasserbade durch längere Zeit in einer Schale erhitzt. Das verdampfte Wasser wurde von Zeit zu Zeit wieder ersetzt. Es tritt dabei ein intensiver Essigsäuregeruch auf und der Brei wird dunkelroth. Nach ungefähr $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden lässt man erkalten und saugt ab.

Der so erhaltene Nitrokörper ist eine feinkörnige, dunkelrothe Masse, welche zur Reinigung von Schwefelsäure mehrmals wieder in Wasser vertheilt und abgesaugt wird.

Diese Substanz ist in kaltem Wasser ungemein schwer löslich und auch in heissem nur sehr wenig, so dass man sie aus demselben nur schlecht und unter grossen Verlusten umkrystallisiren kann. Dagegen löst sie sich leichter in verdünnten Mineralsäuren, was

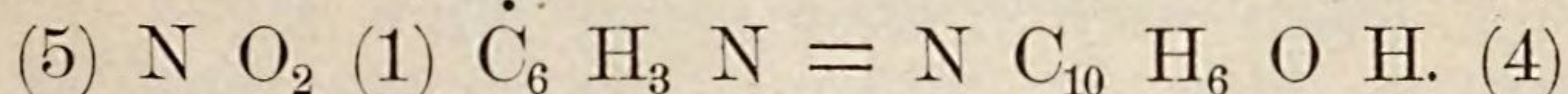
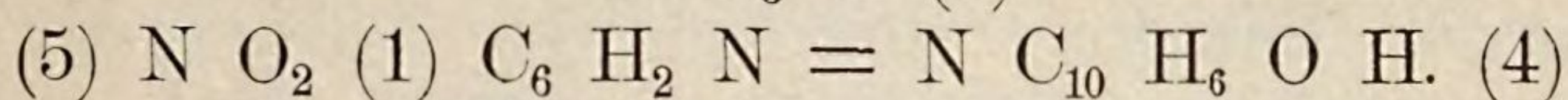
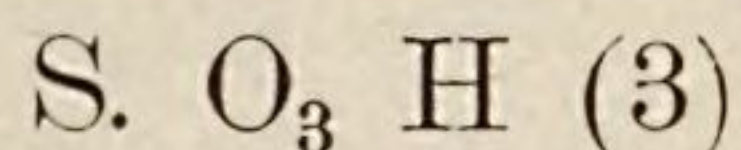
durch die vorhandenen Amidogruppen erklärlich wird. Der Körper zeigt die merkwürdige Eigenschaft, dass er aus Wasser das eine Mal in schön rothen und das nächste Mal noch mit derselben Mutterlauge in orange-gelben Nadelchen herauskommt. Ungemein empfindlich ist der Körper gegen Alkalien und schon ein kurzes Erhitzen auf dem Wasserbade mit selbst sehr verdünnten Alkalien genügt, um ihn vollständig zu verschmieren. Für die Analyse wurde das Kalisalz hergestellt. Zu dem Zwecke wurde bei der Acetylspaltung etwas mehr Wasser als gewöhnlich verwendet, so dass der Nitrokörper vollständig in Lösung gieng und hieraufzu der noch heissen Lösung ungefähr die doppelte Menge conc. Kalilauge zugesetzt. Beim Erkalten schied sich dann das Kalisalz in hellrothen Nadelchen aus. Dieselben sind in kaltem und heissem Wasser ebenfalls sehr schwer löslich. Das Natrium- und Ammoniumsalz haben auch eine hellrote Farbe und gleiche Löslichkeitsverhältnisse.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

- I. { 0,2242 g. Substanz gaben 0,291 g. Kohlensäure
 " " " " 0,068 g. Wasser
- II. 0,2724 g. Substanz gaben 32,7 cm³ Stickstoff bei einem Barometerstand von 744 mm und einer Temperatur von 19° C.
- III. 0,2174 g. Substanz gaben 0,044 g. Kaliumsulfat.

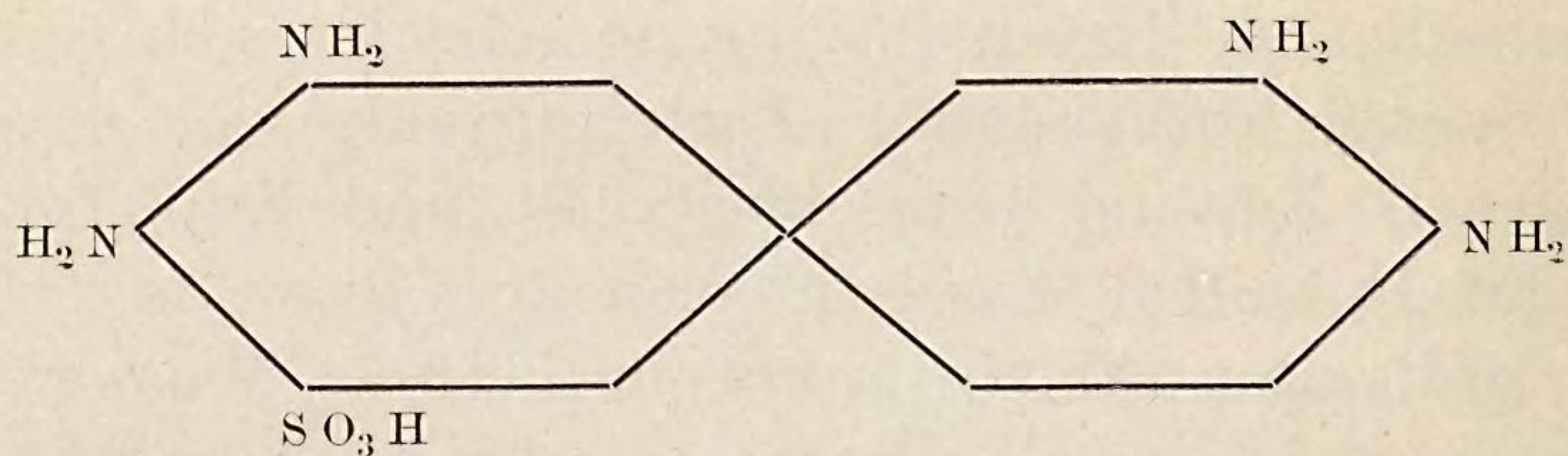
	Gefunden			Berechnet für				
	I	II	III	C ₁₂	H ₉	N ₄	O ₇	SK+H ₂ O.
C . .	35,4 ⁰ / ₀						35,1 ⁰ / ₀	
H . .	3,3 ⁰ / ₀						2,7 ⁰ / ₀	
N	13,8 ⁰ / ₀						13,6 ⁰ / ₀	
K			9,1 ⁰ / ₀				9,5 ⁰ / ₀	

Wenn man die Dinitrobenzidinmonosulfosäure in Wasser fein vertheilt, mit Schwefelsäure ansäuert, in Eis kühlt und dann die berechnete Menge Natriumnitrit langsam zusetzt, dann geht der Tetrazonitrokörper mit gelblicher Farbe in Lösung. Er konnte aber wegen seiner leichten Löslichkeit nicht gefasst werden. Versetzt man nun diese Lösung mit einer alkalischen β —Naphthollösung, so scheidet sich sofort ein dunkel rothvioletter Farbstoff aus, welcher im trockenen Zustand blauschwarz ist und Kupferglanz besitzt. In kaltem Wasser ist er unlöslich, wenig löslich in verdünnten Alkalien und in heissem Wasser. Er zieht sowohl in alkalischer, als auch in neutraler Lösung nur sehr wenig auf tannirte und nicht tannirte Baumwolle, färbt aber Wolle im essigsauren Bade schön granatroth. Der Farbstoff hat folgende Constitutionen:



Mit β —Naphtholdisulfosäure R gab der Tetrazokörper eine prachtvolle rothviolette Färbung, während durch die β —Naphtholdisulfosäure G eine unschöne violettschwarze Färbung entstand. Schäffersche Säure reagirte mit einer schön rothen gelbstichigen Färbung.

Metadiamidobenzidinmetamonosulfosäure.



Zur Herstellung des Diamins verwendet man den von Schwefelsäure befreiten rohen Nitrokörper. Auf 1 Theil desselben nimmt man 1 Theil Zinnchlorür und 5 Theile conc. Salzsäure. Dieses Gemisch erwärmt man auf dem Wasserbade und trägt den trockenen oder mit etwas Salzsäure angeriebenen Nitrokörper ein. Zugleich giebt man immer etwas Zinn zu.

Die Entfärbung erfolgt ziemlich rasch und bevor man noch alles eingetragen hat, scheidet sich gewöhnlich schon das Diamin in grossen Mengen aus. Man verdünnt, wenn nötig, noch mit etwas Salzsäure und setzt dann den Rest des Nitrokörpers zu. Nach dem Erkalten saugt man die breiartige Masse ab und wäscht mit etwas conc. Salzsäure. Hierauf löst man das rohe Diamin in der gerade nothwendigen Menge heissen Wassers und leitet unter stetigem Erhitzen Schwefelwasserstoff ein.

Man filtrirt dann noch heiss das ausgeschiedene Schwefelzinn ab und wäscht ein wenig mit heissem Wasser. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten,

besonders auf Zusatz von etwas conc. Salzsäure das Diamin in weissen Flocken ab, welche aus lauter kleinen Nadeln bestehen.

Man saugt nun ab und trocknet vorsichtig bei höchstens 60° C., da sonst Salzsäure entweicht. Das Filtrat kann man eindampfen und so noch einen kleinern, aber unreineren Theil des Amins erhalten. Das Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff ist besonders für die Herstellung analysenreinen Materials unbedingt nothwendig, da eine kleine Menge Zinn so zähe haftet, dass sie selbst durch mehrmaliges Umkrystallisiren nicht zu entfernen ist. Zugleich wird durch diese Prozedur eine Reinigung wie durch Thierkohle erzielt. Das salzsaure Diamin ist an der Luft, sowohl trocken als auch in Lösung ungemein beständig. In kaltem Wasser ist es wenig, aber leicht in heissem löslich. Das schwefelsaure Salz hat dasselbe Aussehen, ist aber etwas schwerer löslich. In Alkohol ist der Körper fast unlöslich, in Alkalien dagegen leicht löslich und aus einer Lösung in sehr verdünnter Kalilauge fällt durch Zusatz von conc. Kalilauge das Kaliumsalz in kleinen Krystallen heraus.

Auf Zusatz von Natriumnitrit in saurer Lösung, färbt sich dieselbe gelb und es scheidet sich ein feinflockiger Körper aus, der wahrscheinlich ein Azimid ist, aber wegen seiner geringen Menge nicht näher untersucht werden konnte. Mit Eisenchlorid färbt sich eine Lösung des Diamins sofort dunkel und es scheidet sich ein schwarzer Körper aus, der wahrscheinlich ein Azin ist.

Mit Krokonsäure erhält man ebenfalls ein Azin. Diese beiden Thatsachen weisen mit Sicherheit darauf

hin, dass hier ein Ortho-Diamin vorliegt, was durch die Analyse des Azins noch bestätigt wurde. Platinchlorid bildet kein Doppelsalz, sondern wirkt oxydirend unter Ausscheidung eines schwarzen Körpers. Dagegen erhält man mit Pikrinsäure ein in hellgelben Nadelchen krystallisirendes, in Wasser und Alkohol schwer lösliches Pikrat.

Durch directes Reduciren der Acetylverbindung erhält man nicht, wie man erwarten könnte, eine Anhydrobase, sondern das Diamin, was durch die leichte Abspaltbarkeit der Acetylgruppen erklärlich wird.

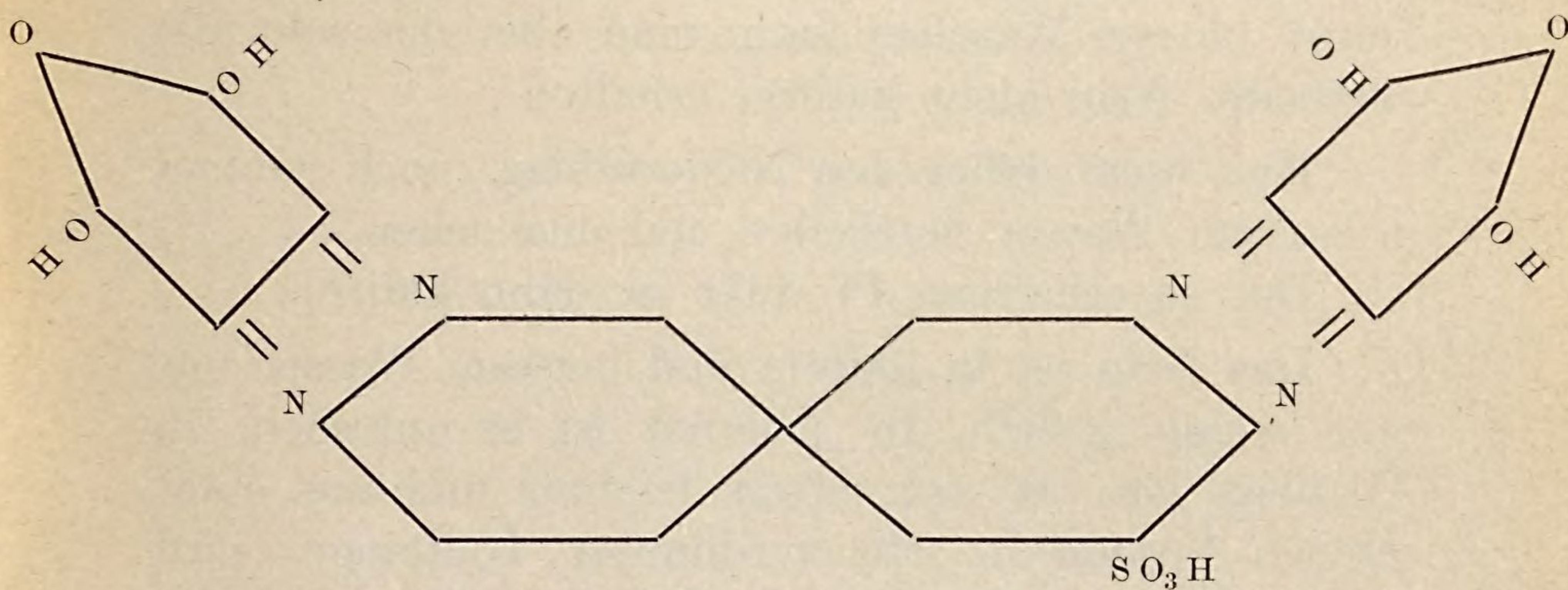
Die Analysen ergaben folgende Resultate:

- I. { 0,3074 g. Substanz gaben 0,4354 g. Kohlensäure
 " " " " 0,135 g. Wasser.
- II. 0,1734 g. Substanz gaben 23,4 cm³ Stickstoff bei einem Barometerstand von 747 mm und einer Temperatur von 19° C.
- III. 0,276 g. Substanz gaben 0,2118 g. Chlorsilber.

	Gefunden			Gerechnet für	
	I	II	III	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ SO ₃	2 H Cl
C . .	38,7 ⁰ / ₀			39,2 ⁰ / ₀	
H . .	4,9 ⁰ / ₀			4,4 ⁰ / ₀	
N		15,6 ⁰ / ₀		15,2 ⁰ / ₀	
Cl			19 ⁰ / ₀		19,3 ⁰ / ₀

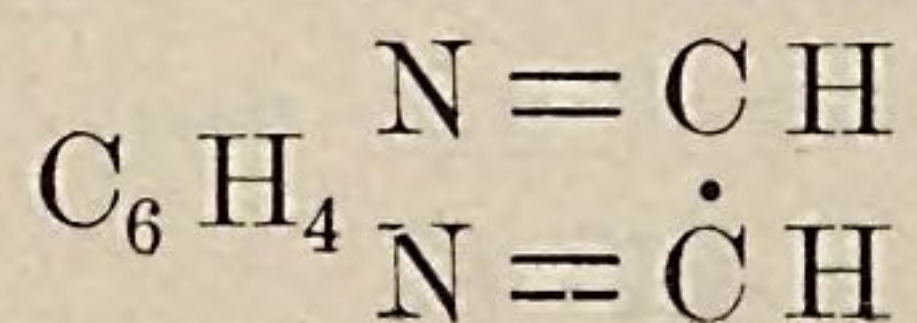
Es wurde nun noch versucht, das Diamin zu acetyliren, aber es wurde nur ein schmieriges Produkt erhalten. Ebenso lieferte auch der mit dem Natronsalz angestellte Versuch kein Resultat.

Einwirkung von Krokonsäure auf Metadiamidobenzidinmetamonosulfosäure.



Lässt man auf Aldehydsäuren Diketone oder Krokonsäuren, welche zwei benachbarte Ketongruppen enthalten, Ortho-Diamine einwirken, so bilden sie unter Austritt von zwei Molekülen Wasser krystallinische Verbindungen, welche unter dem Namen Azine zusammengefasst werden.

Hinsberg war der erste, welcher diese Reaction beobachtete, indem er nämlich Ortho-Phenylendiamin auf Glyoxal wirken liess. Er erhielt so einen Körper, den er Chinoxalin nannte und dem folgende Constitution zukommt:



Durch Einwirkung von Krokonsäure auf das vorhergehend beschriebene Diamin wurde nun ebenfalls ein der Gruppe der Azine angehörender Körper hergestellt.

Zu dem Zwecke wurde die berechnete Menge krokonsaures Kali in heissem Wasser gelöst und der stark salzsauren ebenfalls heissen Lösung des Diamins zugesetzt. Es trat sofort eine Ausscheidung des Azins ein. Nach einigem Stehen wurde abfiltrirt und gewaschen. Durch blosses Waschen kann man aber das sehr fein vertheilte Azin nicht kalifrei erhalten.

Man muss daher den Niederschlag noch einmal in saurem Wasser vertheilen und auskochen.

Das so erhaltene Produkt ist dann kalifrei.

Das Azin ist in kaltem und heissem Wasser nur sehr wenig löslich. In Alkohol ist es unlöslich. In Alkalien löst es sich etwas leichter und aus einer solchen Lösung in sehr verdünnter Kalilauge, wird durch Zusatz von conc. Kalilauge das Kalisalz in Form eines schwarzen mikrokrySTALLINISCHEN Niederschlages gefällt. Durch Baryumchlorid wird eine wässrige Lösung des Azins fast vollständig entfärbt, indem ein schwerer, schwarzer Niederschlag entsteht. Das Azin hat im trockenen Zustand eine schwarze Farbe und zeigt einen grünmetallischen Schimmer.

Es verbrennt ungemein schwer. Durch Zinnchlorür tritt zuerst eine rothe Färbung ein, die aber bald in eine mattgrüne übergeht.

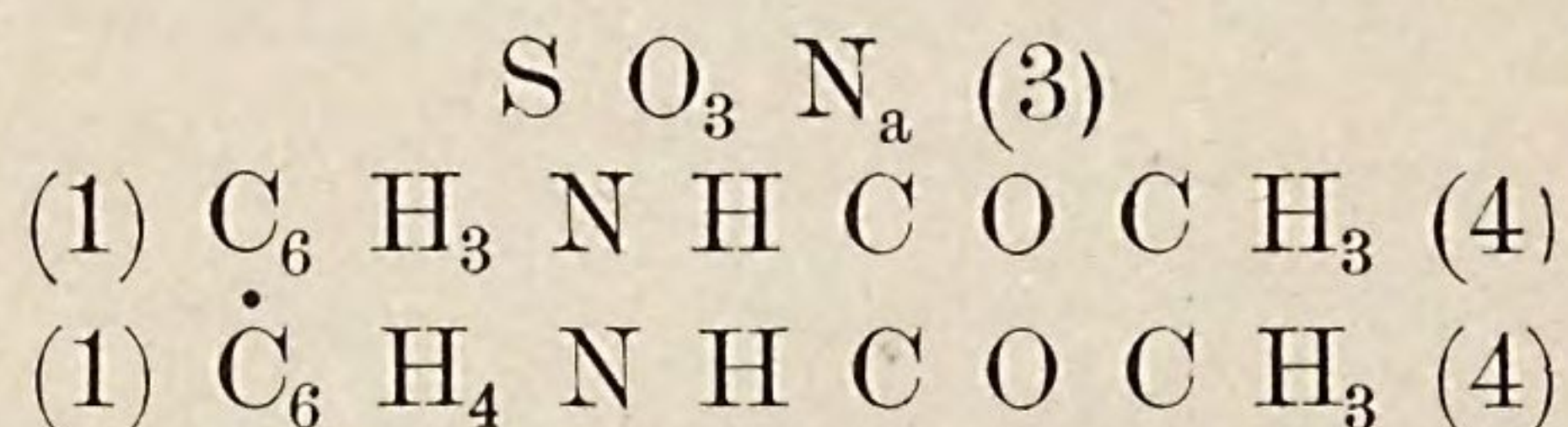
Die Analysen ergaben folgende Resultate:

- I. 0,2006 g. Substanz gaben 19,6 cm³ Stickstoff bei einem Barometerstand von 737 mm. und einer Temperatur von 21° C.

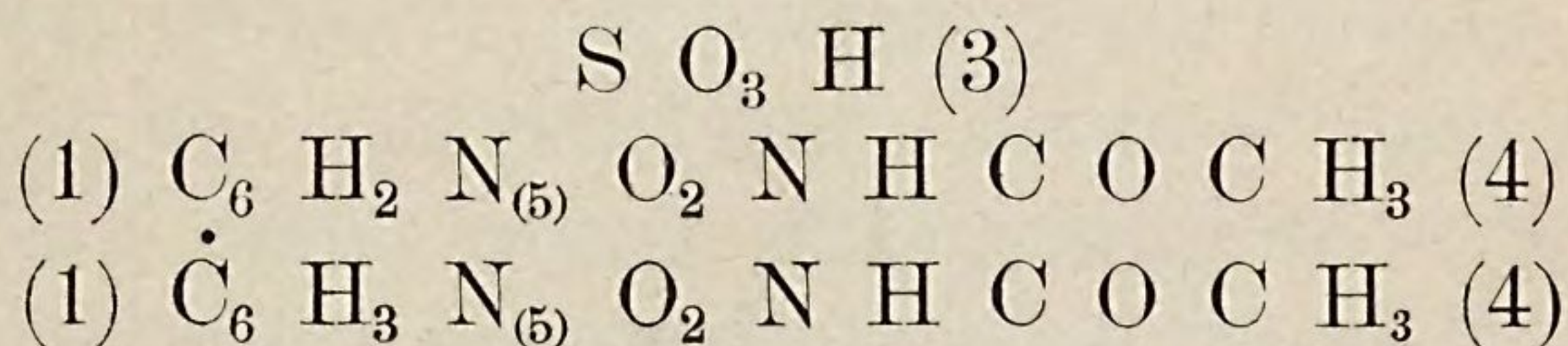
II.	{ 0,2372 g. Substanz gaben 0,4519 g. Kohlensäure			
	{ " " " " 0,0546 g. Wasser			
	Gefunden		Gerechnet für	
	I	II	$C_{22} H_{10} N_4 SO_9$	
C . .	51,9 ⁰ ₀			52,2 ⁰ ₀ .
K . .	2,6 ⁰ ₀			2, ⁰ / ₀ .
N		10,9 ⁰ ₀		11,1 ⁰ ₀ .

Zusammenstellung der Resultate der Arbeit.

I. Diacetylbenzidinmetamonosulfosaures Natron wurde durch Acetyliren des Benzidinmetamonosulfosauren Natrons mit Essigsäureanhydrid erhalten. Es entspricht folgender Formel:



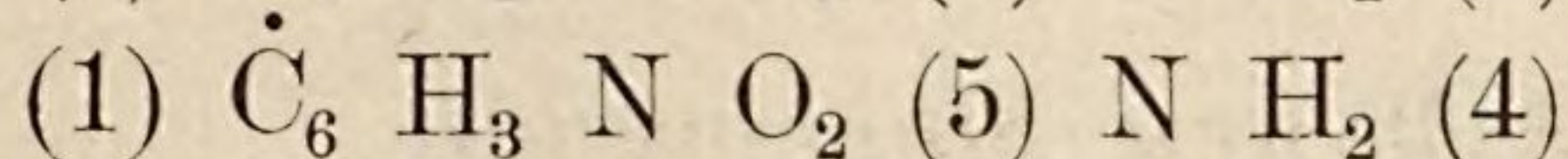
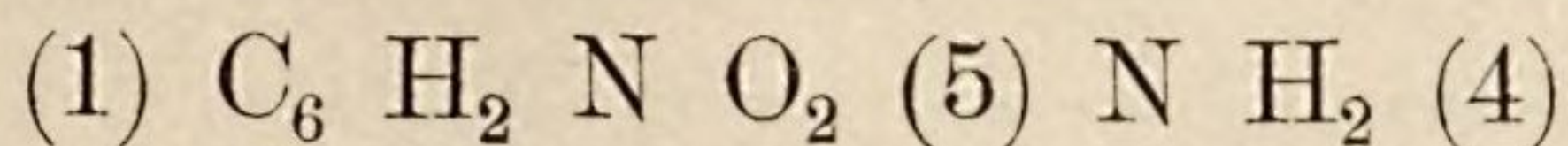
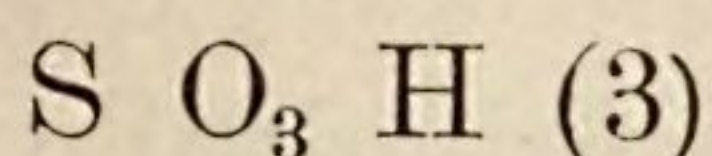
II. a) Diacetylmetadinitrobenzidinmetamonosulfosäure wurde durch Auflösen der obigen Verbindung in conc. Schwefelsäure, Zusatz der berechneten Menge Salpetersäure und Giessen auf wenig Eis erhalten.



b) Das Diacetylmetadinitrobenzidinmetamonosulfosaure Kali wird aus der obigen freien Säure, durch Befreien von Schwefesäure, Lösen in wenig heissem Wasser und Zusatz von conc. Kalilauge erhalten.

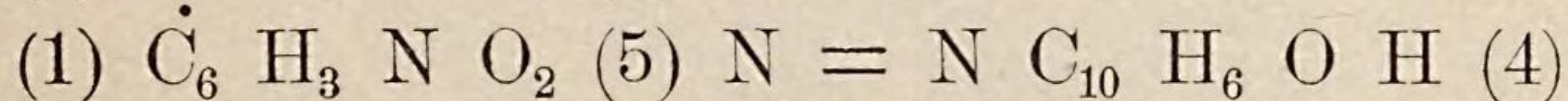
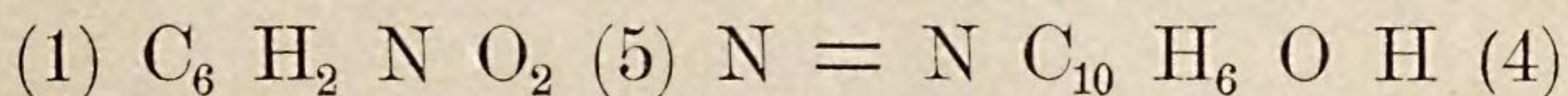
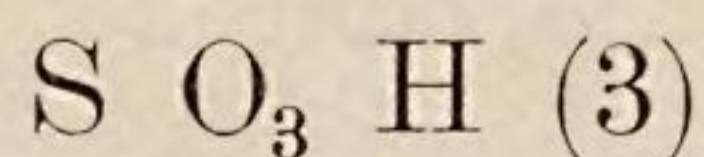
III. a) Metadinitrobenzidinmetamonosufosäure wird durch längeres Erhitzen des Diacetyldinitrokörpers

mit wenig verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhalten.

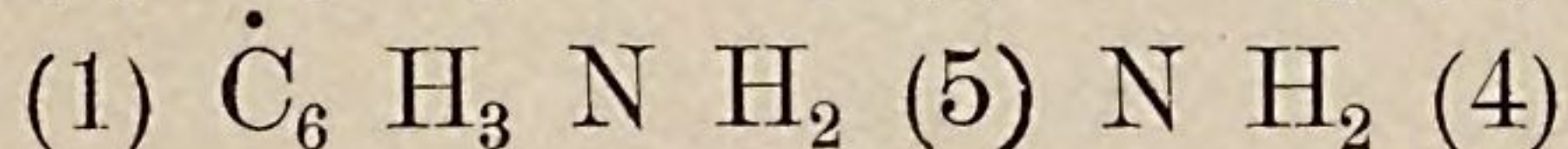
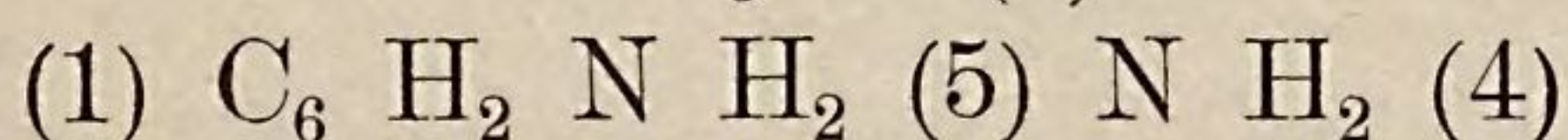
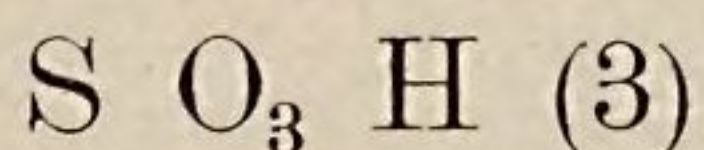


b) Metadinitrobenzidinmetamonosulfosaures Kali wurde erhalten durch längeres Erhitzen des Diacetyldinitrokörpers mit nicht zu wenig verdünnter Schwefelsäure und nachheriger Zusatz von conc. Kalilauge.

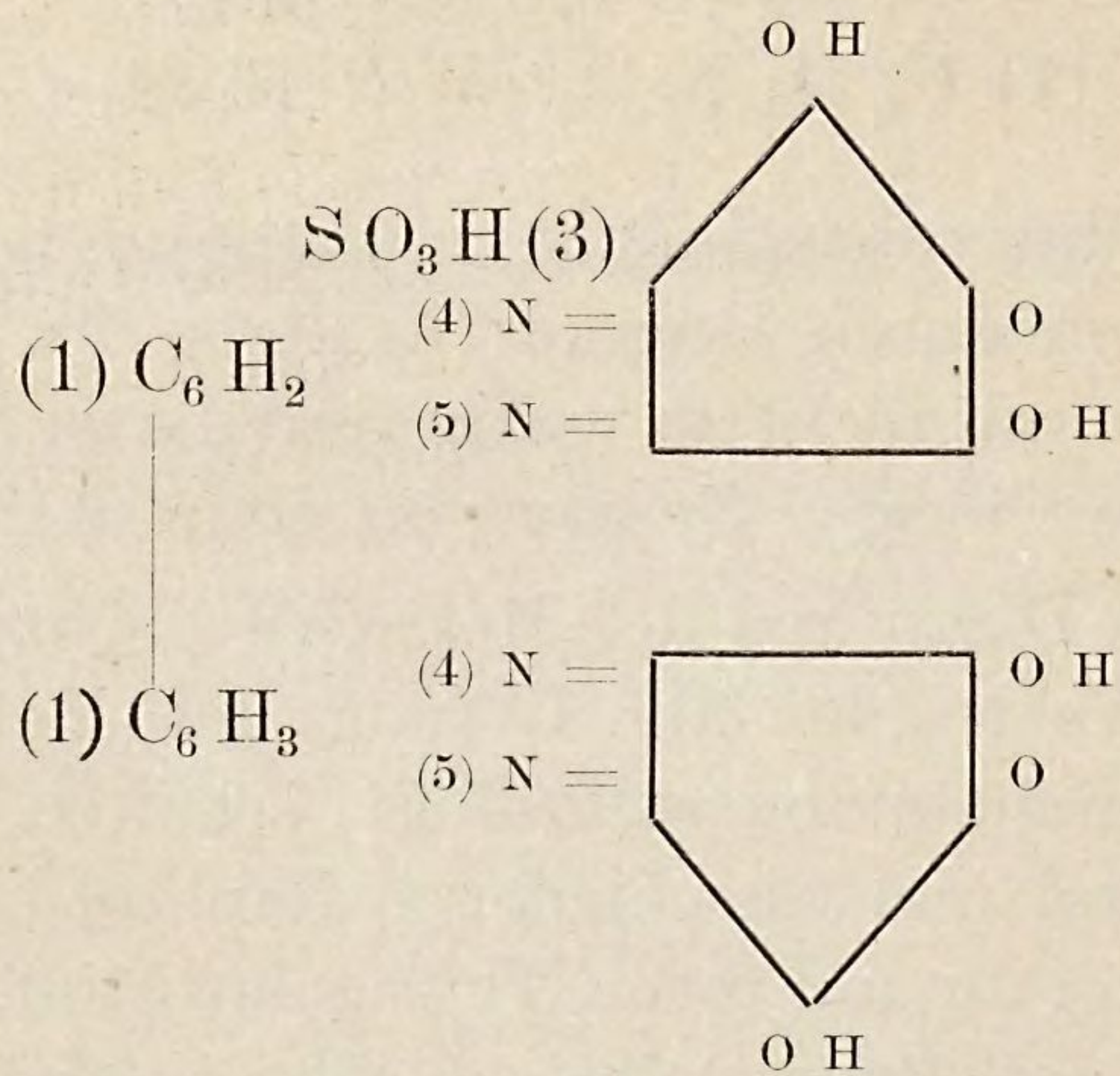
c) Durch Diazotiren der Metadinitrobenzidinmetamonosulfosäure wurde eine Lösung des Metadinitrotetrazobenzidinmetamonosulfosäure erhalten, welche mit β -Naphtol und verschiedenen Naphtolsulfosäuren kombinirt, violette und rothe Tetrazofarbstoffe lieferte, welche aber auf Baumwolle schlecht aufziehen. Der mit β -Naphtol erhaltene Farbstoff hat folgende Constitution:



IV. Salzsäure Metadiamidobenzidinmetamonosulfosäure wurde durch Reduktion von Dinitrobenzidinmetamonosulfosäure mit Zinnchlorür und Salzsäure erhalten. Die Orthostellung der Amidogruppen wurde durch das Verhalten gegen Eisenchlorid und Herstellung eines Azins mit Krokonsäure bewiesen.



V. Durch Zusammengiessen der Lösungen der berechneten Mengen von krokonsaurem Kali und dem Diamin wurde ein Azin erhalten von folgender Formel:



Ueber einige Derivate
der
Meta-Para-Diamidobenzoësäure.

Einleitung.

Die Benzoësäure wurde bereits im Anfang des 17. Jahrhunderts von Blaise de Vigenère ¹⁾ aus Benzoëharz dargestellt und im folgenden Jahrhundert von Rouelle und Scheele aus Harn gewonnen. Liebig und Woehler ²⁾ stellten ihre Zusammensetzung fest; sie betrachteten die Säure als das Oxydhydrat des Radikals Benzoyl C_6H_5CO . Kolbe fasste sie zuerst als Phenylcarbonsäure auf.

Nachdem die Constitution der Benzoësäure einmal erschlossen war, beschäftigten sich eine grosse Anzahl von Forschern mit der Herstellung von Derivaten derselben. Unter Anderen wurde auch eine grosse Anzahl der theoretisch möglichen Nitro- und Amidoderivate dargestellt und näher untersucht; so auch die Nitroamido- und Diamidobenzoësäuren mit denen sich besonders Peter Gries beschäftigte.

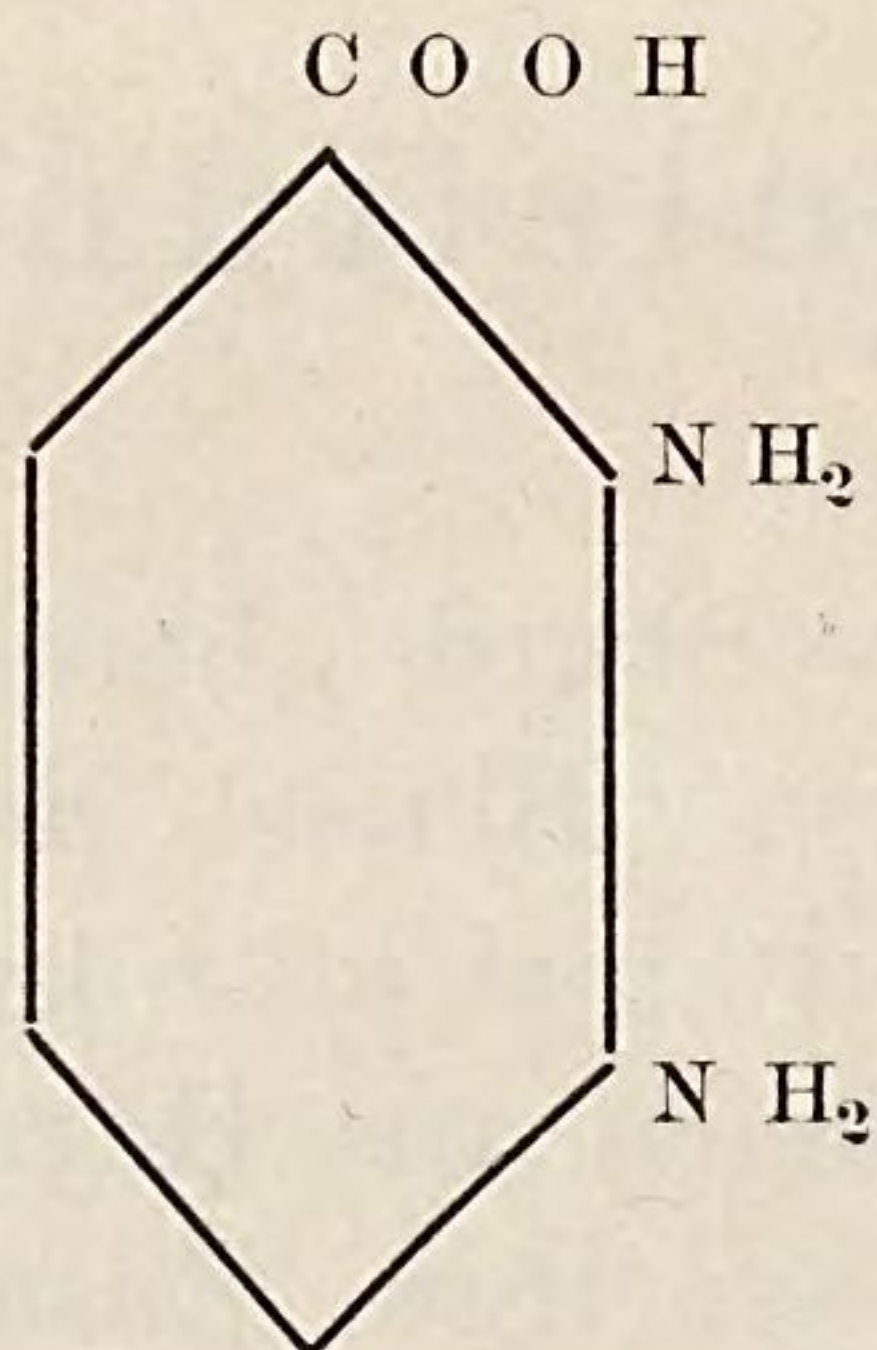
Von den sechs theoretisch möglichen Diamidobenzoësäuren sind nur die vier folgenden bekannt, da die bei der Reduction der entsprechenden Dinitrobenzoësäuren entstehenden o-o-Diamido und o-p-

1) Kopp. Gesch. d. Ch. Bd. 4 pag. 359.

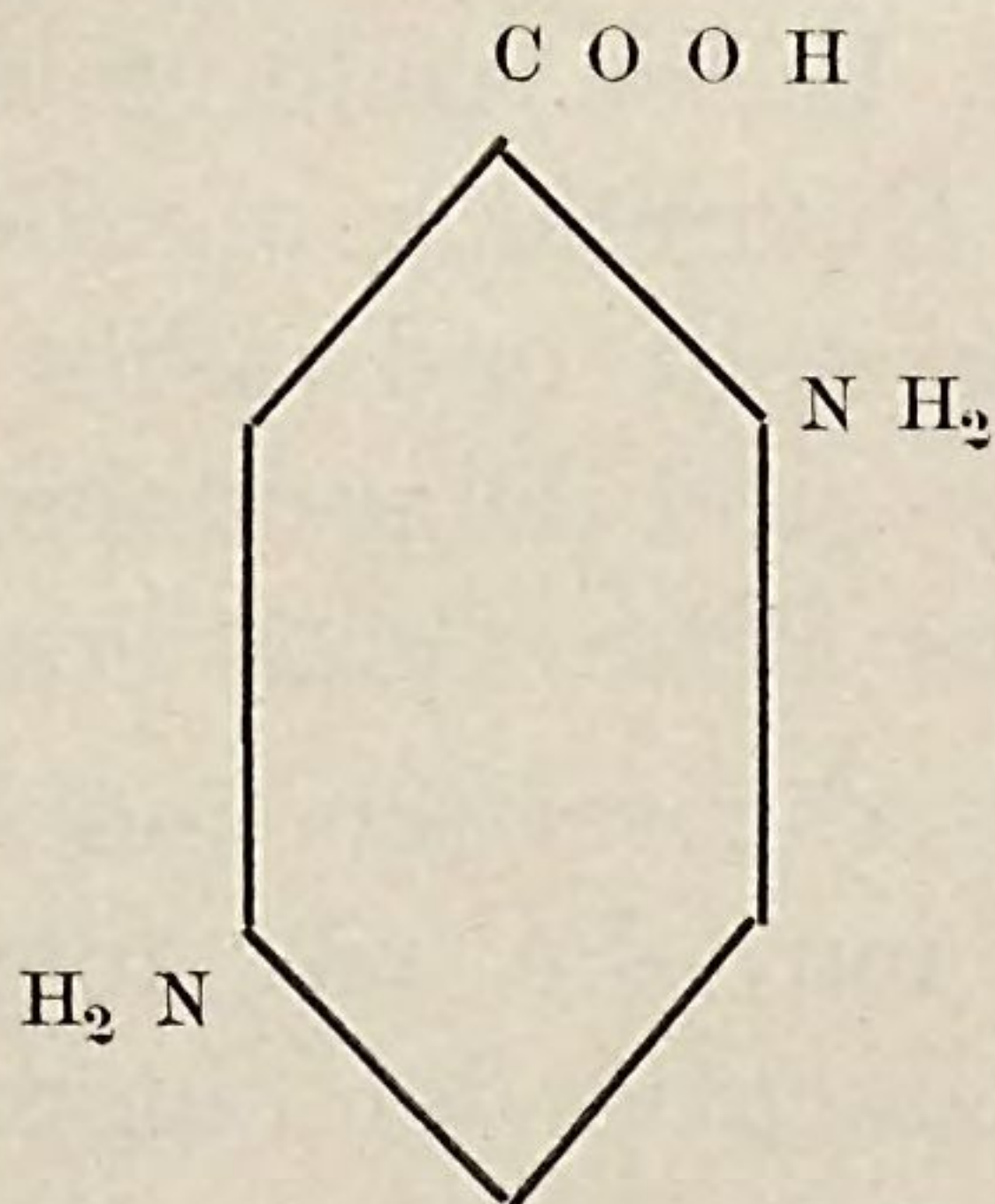
2) Ann. 3. pag. 249.

Diamido-Benzoësäuren sofort in Kohlensäure und m-Phenylendiamin zerfallen.

I. Eine o-m-Diamidobenzoësäure ³⁾ wurde durch Reduction von o-Nitro-m-Amidobenzoësäure erhalten und hat folgende Constitution :



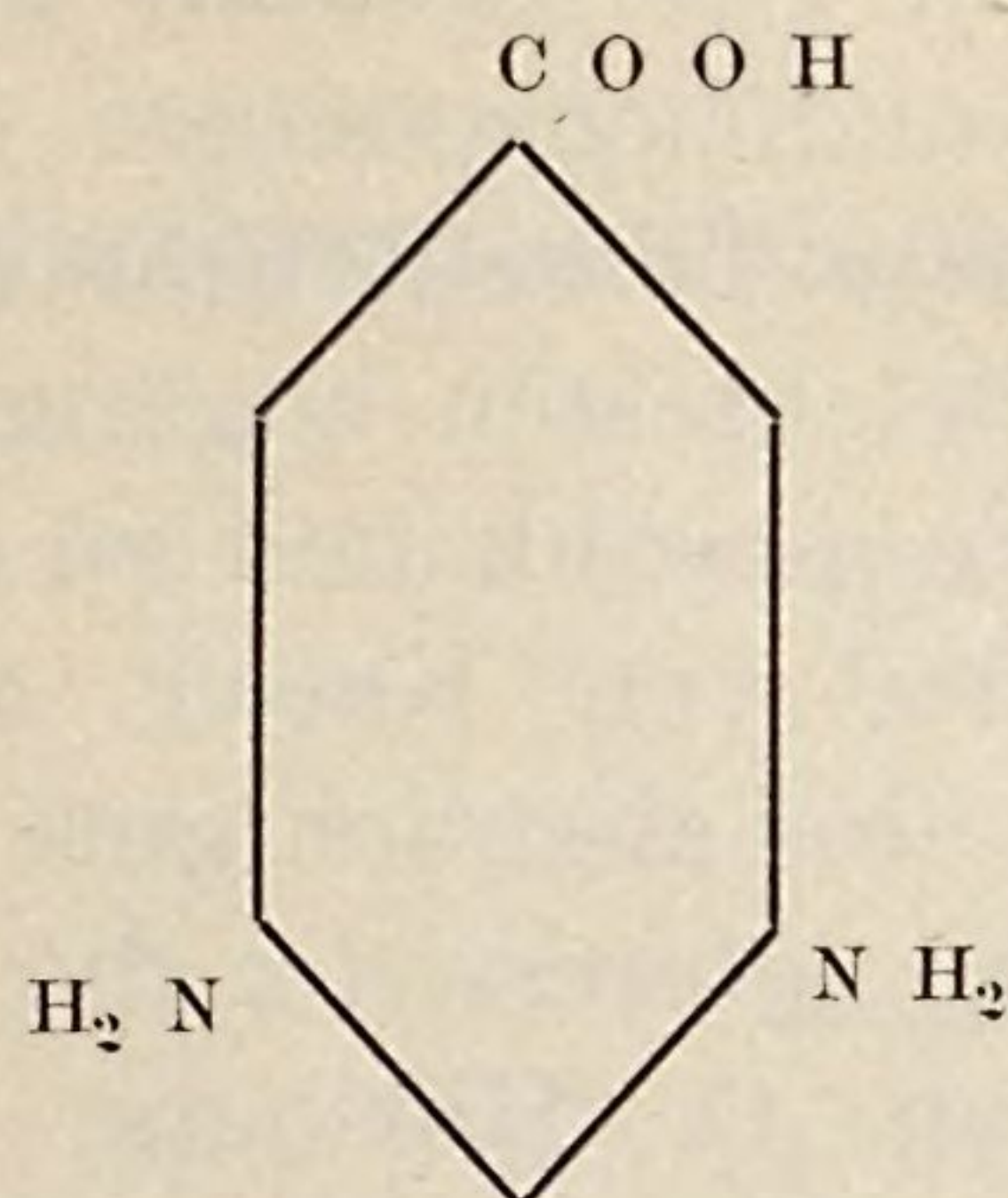
II. Die zweite mögliche o-m-Diamidobenzoësäure wurde aus o-m-Dinitrobenzoësäure und aus den zwei entsprechenden Nitroamidobenzoësäuren ⁴⁾ dargestellt und entspricht folgender Strukturformel :



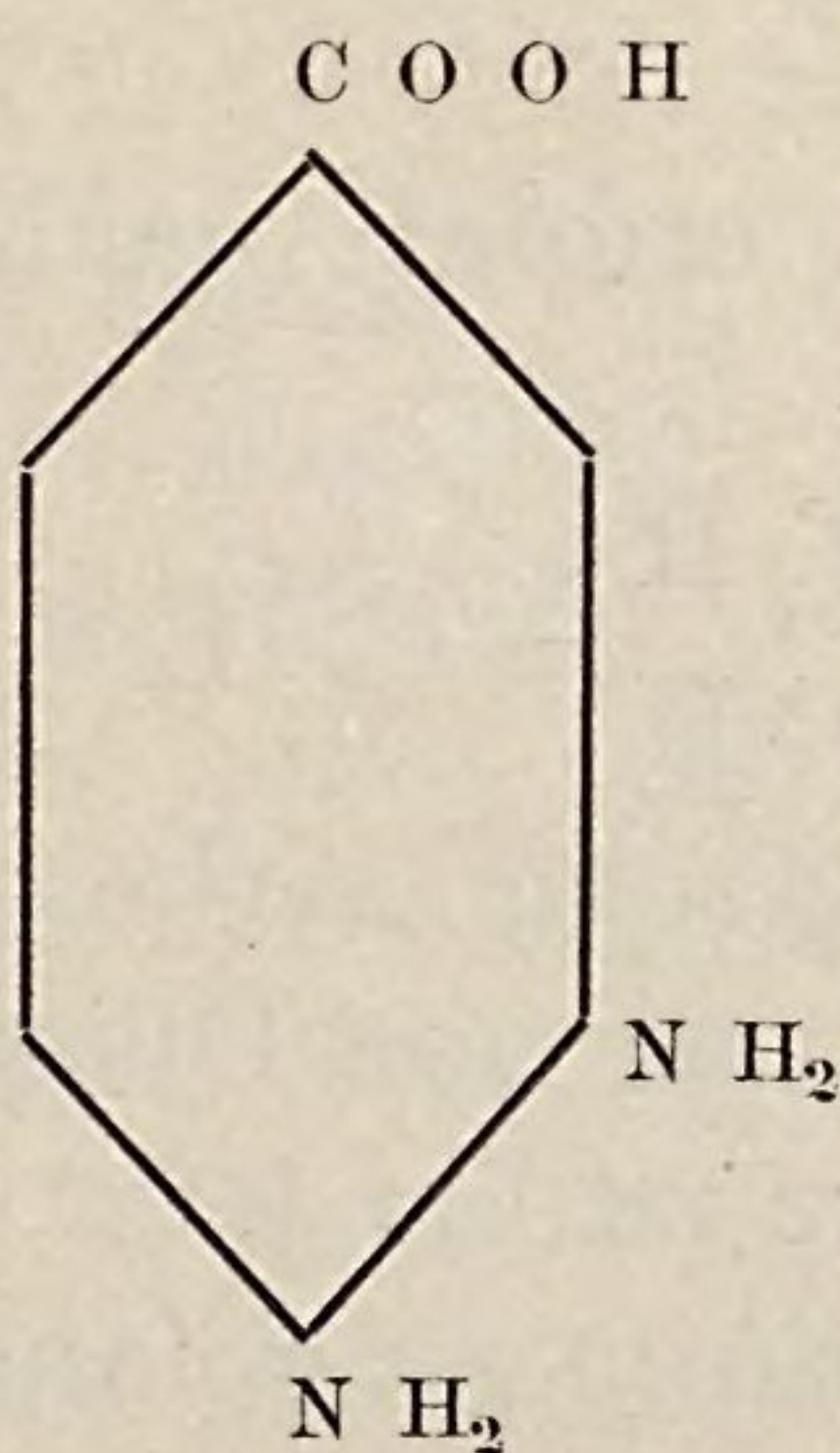
³⁾ Gries B. 2 pag. 435. B. 5. pag. 198-199.

⁴⁾ Gries B. 5 pag. 198-199. J pr. Ch. 5 pag. 231.

III. Die m-m-Diamidobenzoësäure erhielt man aus der entsprechenden Dinitrobenzoësäure ⁵⁾ und hat folgende Constitution:



IV. Die m-p-Diamidobenzoësäure ⁶⁾ endlich wurde aus den zwei entsprechenden Nitroamidobenzoësäuren⁷⁾ erhalten und entspricht folgender Strukturformel:



Ueber die Diamidobenzoësäuren ist seit ihrer Entdeckung nur wenig gearbeitet worden und eine

5) Wurster und Ambühl. B. 7. pag. 213.

6) Gries B. 5. pag. 198-199. 855-856. B. 2. pag. 434-435.

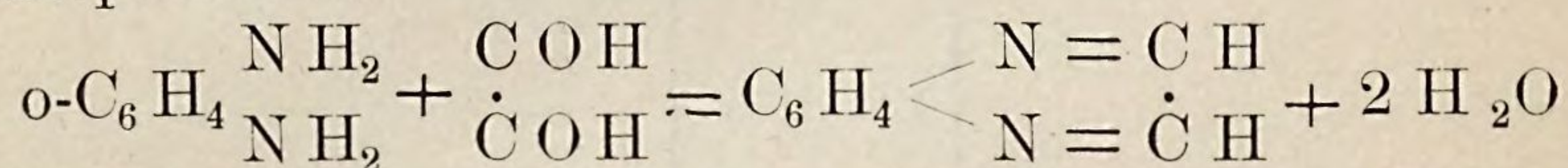
7) Kaiser B. 18 pag. 2950.

nur sehr kleine Anzahl von Derivaten derselben sind bekannt.

Es bot daher ein gewisses Interesse, eine Anzahl von erst in neuester Zeit bekannt gewordenen Reactionen auf die Diamidobenzoësäure anzuwenden und speciell auf eine Ortho-Diamidobenzoësäure. Es wurde nun die noch am leichtesten zugängliche Meta-Para-Diamidobenzoësäure gewählt und zu ihrer Herstellung im Allgemeinen der von Kaiser angegebene Weg eingeschlagen, der eine ziemlich gute Ausbeute liefert.

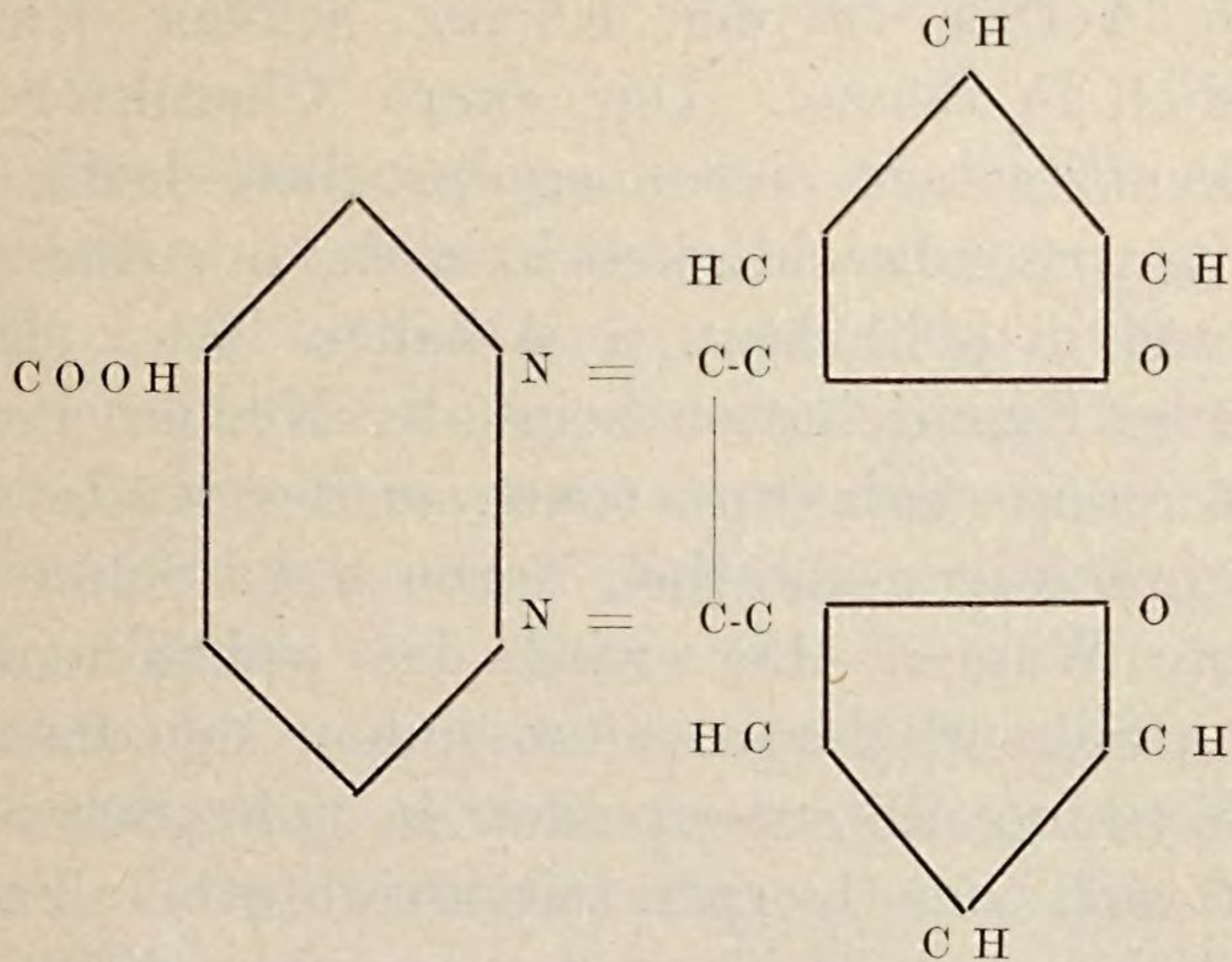
In erster Reihe interessirte die von G. Körner entdeckte und von O. Hinsberg verallgemeinerte Reaction von Ortho-Diaminen auf Ortho-Diketone, wobei unter Wasseraustritt eine von Hinsberg Chinoxaline genannte Körpergruppe entsteht, deren einfachster Repräsentant das durch Einwirkung von Glyoxal auf Ortho-Phenylendiamin entstehende Chinoxalin ist.

Die Reaction erfolgt nachstehender Gleichung entsprechend :



Zweck vorliegender Arbeit war es zum Theil nun durch Einwirkung von Diketonen auf m-p-Ortho-Diamidobenzoësäure zu bis jetzt noch nicht bekannten Chinoxalincarbonensäuren zu gelangen und deren Eigenschaften zu studiren.

Difuranylchinoxalinmetacarbonsäure.



Man stellt den Körper am besten in der Weise her, dass man eine bestimmte Menge freie m-p-Diamidobenzoësäure in nicht zu viel Eisessig unter Erwärmen löst, was sehr leicht eintritt und die ebenfalls in Eisessig gelöste entsprechende theoretische Menge Furil ($\text{C}_4 \text{H}_3 \text{O C O-O C O H}_3 \text{C}_4$) zusetzt. Es tritt in der Wärme keine Abscheidung ein, da das neue Chinoxalin in heissem Eisessig leicht löslich ist. Man verdünnt daher am besten mit Wasser, filtrirt den entstehenden gelben krystallinischen Niederschlag ab und wäscht. Der so erhaltene Körper wird nun aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und zwar am besten in der Weise, dass man ihn in nicht zu viel kochendem Wasser suspendirt und unter fortwährendem

Erhitzen so lange Alkohol zusetzt, bis Lösung eingetreten ist. Wenn nöthig, kocht man noch mit Thierkohle. Die so erhaltene Chinoxalincarbonsäure krystallisirt in Nadeln von hellgelber Farbe, die fast vollständig unlöslich in Wasser, aber in heissem Alkohol leicht löslich sind mit prächtig grüner Fluorescenz. In kochendem Aether ist der Körper schwer löslich, aber unlöslich in Benzol. Der saure Charakter der Substanz kennzeichnet sich ausgesprochen darin, dass sie sich mit grosser Leichtigkeit in kaltem verdünntem Amoniak und in kohlensauren Alkalien löst. Doch auch basische Eigenschaften zeigt der Körper, indem er sich in conc. Salzsäure schon in der Kälte sehr leicht mit prächtig gelbrother Farbe löst. Schon auf Zusatz von Wasser aber wird das wahrscheinlich entstandene Salz wieder zersetzt, indem sich das ursprüngliche Chinoxalin ausscheidet. In conc. Schwefelsäure löst sich der Körper mit kirschrother Farbe.

Beim Erhitzen beginnt er bei ungefähr 235° C. zu sintern und wird dabei immer dunkler. Bei 245° endlich schmilzt er, nachdem er ganz schwarz geworden ist.

Die Analyse ergab nachstehende Resultate:

- I } 0,143 g. Substanz gaben 0,3485 g. Kohlensäure
 " " " " 0,0495 „ Wasser.
 II 0,3425 g. Substanz gaben 28,2 cm³ Stickstoff
 bei einem Barometerstand von 725 mm und
 einer Temperatur von 20° C.

	Gefunden		Gerechnet für
	I	II	C ₁₇ H ₁₀ N ₂ O ₄
C . .	66,4 ⁰ / ₀		66,66 ⁰ / ₀
H . .	3,8 ⁰ / ₀		3, 3 ⁰ / ₀
N		9,2 ⁰ / ₀	9,15 ⁰ / ₀

Difuranylchinoxalinmetacarbonsaures Baryum.

Dasselbe wird am besten in der Weise erhalten, dass man die Carbonsäure in verdünntem, wässrigem Ammoniak in der Kälte auflöst und etwas mehr als die berechnete Menge Baryumchlorid in Lösung zusetzt. Es scheidet sich sofort das Baryumsalz in schwachgelben Nadelchen aus. Dieselben sind in kaltem Wasser fast unlöslich und schwer löslich in heissem Wasser, können aber aus demselben gut umkrystallisirt werden. In Lösung zeigt es noch ein wenig die grüne Fluorescenz. Für die Baryumbestimmung wurde das Salz im Exikator getrocknet, nahm endlich nicht mehr an Gewicht ab und erwies sich wie die nachfolgende Analyse zeigt als wassersfrei.

0,331 g. Substanz gaben 0,101 g. Baryumsulfat.

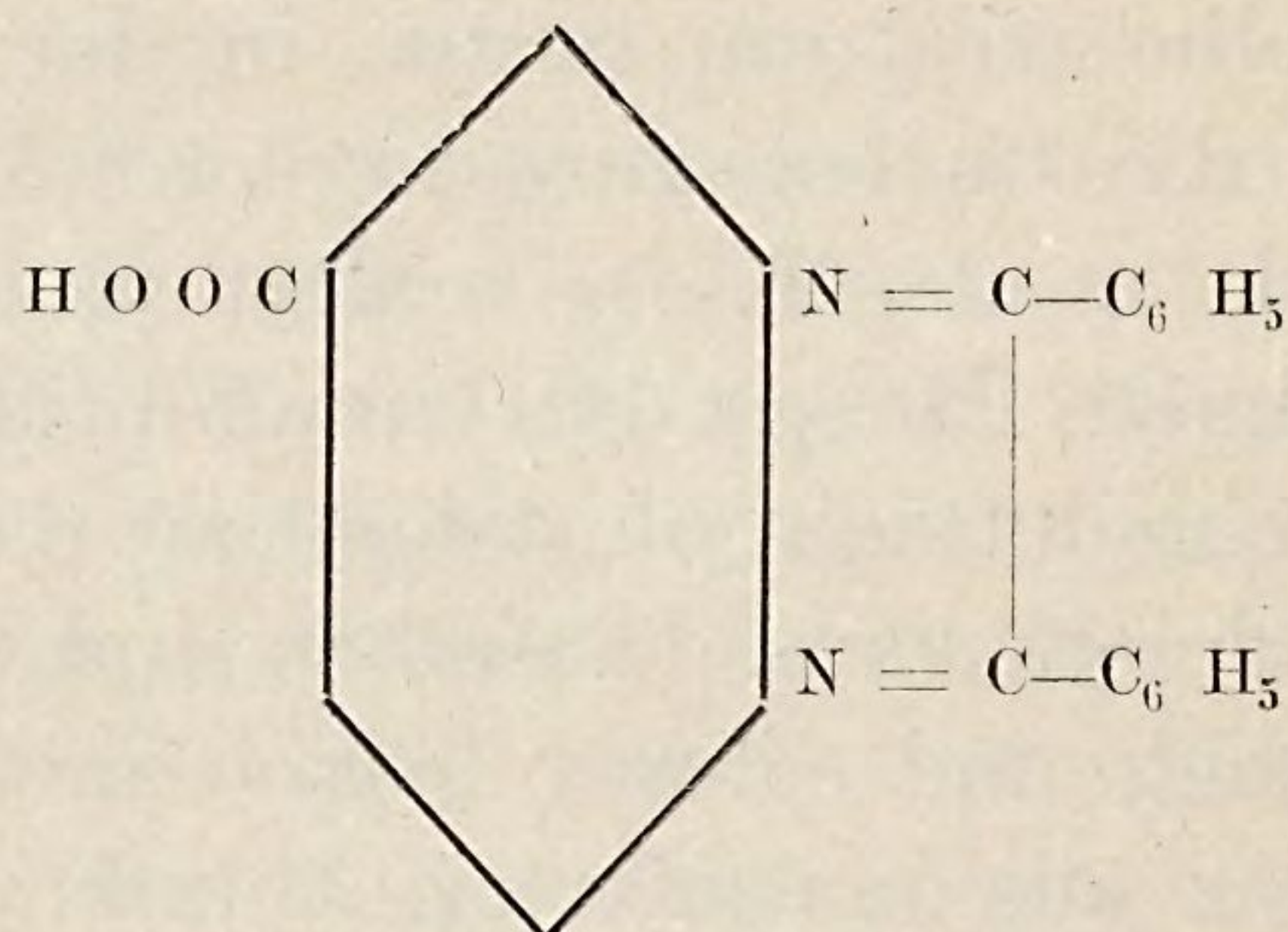
Gefunden

Gerechnet für

Ba . . 17,9%

2 (C₁₇ H₉ N₂ O₄) Ba.
18,3%

Diphenylchinoxalinmetacarbonsäure.



Zur Herstellung dieses Körpers löst man die berechneten Mengen der freien m-p-Diamidobenzoësäure und Benzils

$$\begin{array}{cccc} \text{C}_6 & \text{H}_5 & \text{C} & \text{O} \\ & & \cdot & \\ \text{C}_6 & \text{H}_5 & \text{C} & \text{O} \end{array}$$

in warmem Eisessig und giesst die Lösungen zusammen. Man fällt das carboxylierte Chinoxalin nun durch Zusatz von Wasser aus und erhält es so als gelblichweissen krystallinischen Niederschlag der unlöslich ist in Wasser, sehr schwer löslich in heissem Alkohol, aber ziemlich leicht in heissem Eisessig. In Aether und Benzol ist das Chinoxalin unlöslich. Man krystallisirt am besten aus etwas mit Wasser verdünntem Alkohol oder aus Eisessig um. Aus reinem Alkohol kommt es nur sehr langsam wieder heraus.

Das carboxylirte Chinoxalin krystallisirt in schwach-

Diphenylchinoxalinmetacarbonsaures Baryum.

Man erhält dasselbe sehr leicht, wenn man die Carbonsäure in sehr verdünntem Ammoniak löst und Chlorbaryumlösung im geringen Ueberschuss zusetzt. Dadurch wird das Salz sofort in Form weisser Nadelchen gefällt, welche in kaltem Wasser fast unlöslich und in heissem Wasser nur sehr schwer löslich sind. Man krystallisirt am besten aus verdünntem Alkohol um. Für die Baryumbestimmung wurde das Salz im Exikator getrocknet und enthielt dann noch 3 Moleküle Krystallwasser.

- I. 0,4165 g. wasserhaltige Substanz gaben 0,112 g. Baryumsulfat.
- II. 0,7315 g. wasserhaltige Substanz hatten beim längeren Erhitzen auf 130° einen Verlust von 0,0475 g. H₂ O.
- III. 0,278 g. bei 130° getrocknete Substanz gaben 0,0815 g. Baryumsulfat.

Gefunden.

Ba f. wasserhaltige S.	15,8%
H ₂ O	6,5%
Ba f. wasserfreie S.	17,2%

Gerechnet für

2 (C ₂₁ H ₁₃ N ₂ O ₂) Ba + 3 H ₂ O; 2 (C ₂₁ H ₁₃ N ₂ O ₂) Ba	
Ba	16,3%
H ₂ O	6,4%
Ba , , , , ,	17,4%

Diphenylchinoxalinmetacarbonsäure-Aethylester.

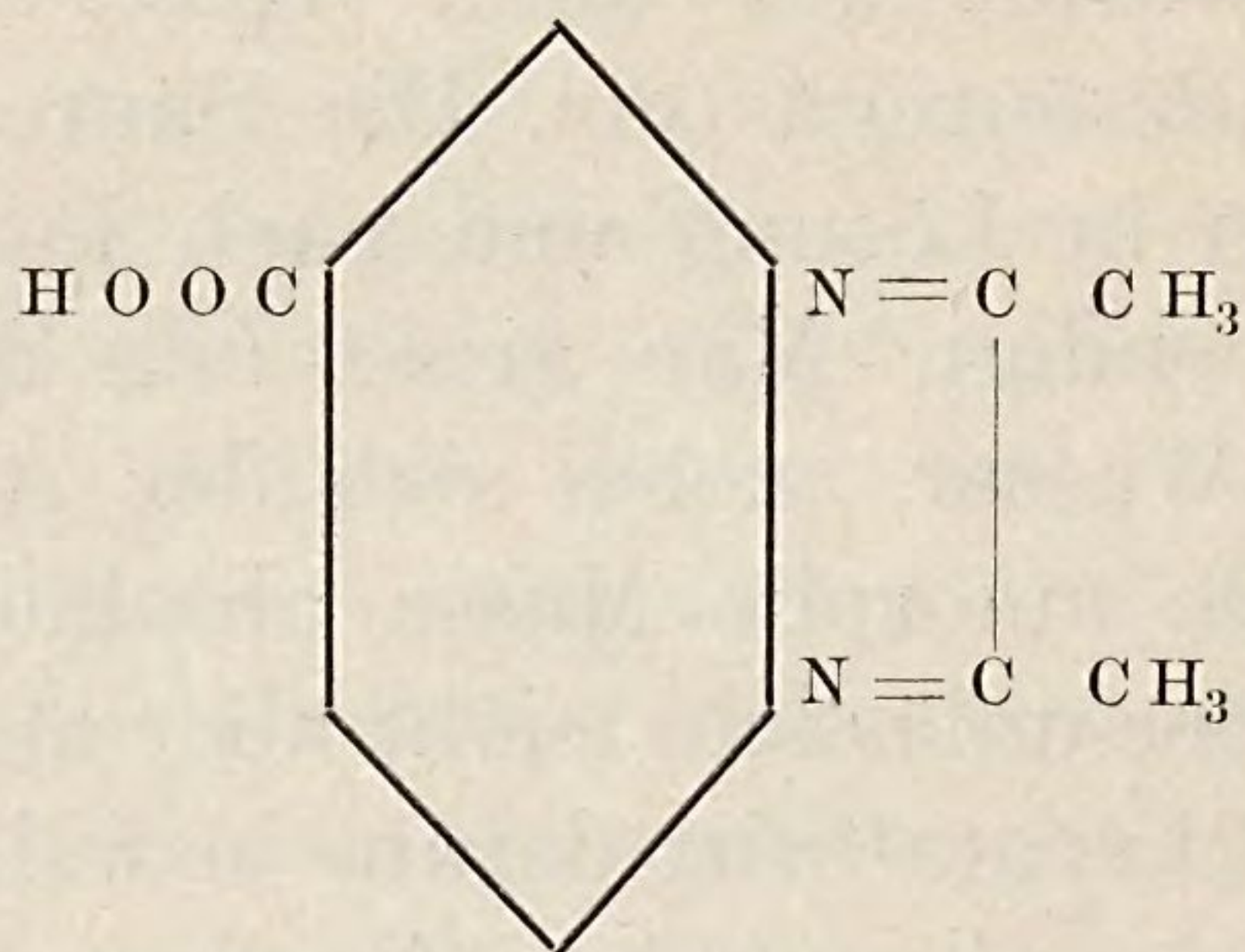
Um zu dem Ester zu gelangen, vertheilt man die Diphenylchinoxalinmetacarbonsäure in starkem Alkohol, erwärmt auf dem Wasserbade und leitet trockenes Salzsäuregas ein. Die Säure geht bald mit gelber Farbe in Lösung und nach kurzer Zeit ist die Reaction beendigt. Man giesst nun die so erhaltene Lösung in Wasser, wobei sich der Aether sofort als gelblichweisse amorphe Masse abscheidet. In Wasser ist der Körper unlöslich, leicht aber löslich in heissem Alkohol und krytallisirt daraus in weissen, verästelten Nadeln, welche einen schwachgelben Stich zeigen. In Aether und Benzol löst sich der Körper in der Wärme ziemlich leicht.

In Ammoniak ist er selbst beim Kochen unlöslich. Schm. P. 151° C. Beim Reiben wird der Ester stark electrisch. Er ist nicht sublimirbar und zersetzt sich wenn man über den Schmelzpunkt erhitzt. Die Analyse ergab folgende Resultate:

- I. { 0,1585 g. Substanz gaben 0,451 g. Kohlensäure
 " " " " 0,0775 g. Wasser
- II. 0,2415 g. Substanz gaben 18,2 cm⁰ Stickstoff bei einem Barometerstand von 727 mm und einer Temperatur von 23° C.

Gefunden		Gerechnet für	
		C ₂₃ H ₁₈ N ₂ O ₂	
C . .	77,6 ⁰ / ₁₀₀		78 ⁰ / ₁₀₀
H . .	5,4 ⁰ / ₁₀₀		5,1 ⁰ / ₁₀₀
N	8,3 ⁰ / ₁₀₀		7,9 ⁰ / ₁₀₀

Dimethylchinoxalinmetacarbonsäure.



Um diese Verbindung herzustellen, löst man die freie m-p-Diamidobenzoësäure in nicht allzuviel kochendem Wasser und setzt das von v. Pechmann entdeckte Diacetyl im Ueberschuss hinzu. Es tritt sofort Abscheidung des carboxylirten Chinoxalins ein, in Form weisser Nadelchen, welche einen Stich in's Gelbliche zeigen. Man krystallisirt aus Alkohol um und kocht wenn nöthig mit Thierkohle.

In Wasser ist der Körper unlöslich, aber ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol. In Benzol und Aether ist das carboxylirte Chinoxalin nur sehr schwer löslich. In Alkalien ist die Substanz mit grosser Leichtigkeit löslich und ebenso in conc. Salzsäure. Durch Verdünnen mit Wasser wird das wahrscheinlich entstandene salzsaure Salz wieder zersetzt, indem sich der ursprüngliche Körper ausscheidet.

Beim Erhitzen beginnt der Körper bei 250° C. zu sintern, wobei er immer brauner und brauner wird und schmilzt endlich bei $257\text{--}260^{\circ}$ nachdem er ganz schwarz geworden ist. Die Analyse ergab folgende Resultate:

- I. { 0,197 g. Substanz gaben 0,47 g. Kohlensäure
 " " " " 0,092 g. Wasser
 II. 0,1475 g. Substanz gaben $16,6\text{ cm}^3$ Stickstoff bei einem Barometerstand von 712 mm und einer Temperatur von 18° C.

	Gefunden		Gerechnet für
	I	II	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$
C . .	$65,1\%$		$65,3\%$
H . .	$5,2\%$		$4,95\%$
N . .		$13,9\%$	$13,86\%$

Dimethylchinoxalinmetacarbonsaures Silber.

Wenn man die Carbonsäure in verdünntem Amoniak löst und Baryumchlorid zusetzt, erhält man auch in concentrirter Lösung keinen Niederschlag, was schliessen lässt, dass ihr Baryumsalz in Wasser leicht löslich ist. Wohl aber entsteht ein Niederschlag, wenn man zur amoniakalischen Lösung des carboxylirten Chinoxalins Silbernitratlösung im Ueberschuss zusetzt. Das so erhaltene Silbersalz hat nach dem Umkrystallisiren eine weisse Farbe und krystallisirt in Nadelchen. Es ist in kaltem Wasser unlöslich und sehr schwer löslich in heissem, kann aber doch ganz gut daraus umkrystallisirt werden.

Für die Silberbestimmung wurde das Salz bei 110° getrocknet.

0,255 g. Substanz gaben 0,09 g. Silber.

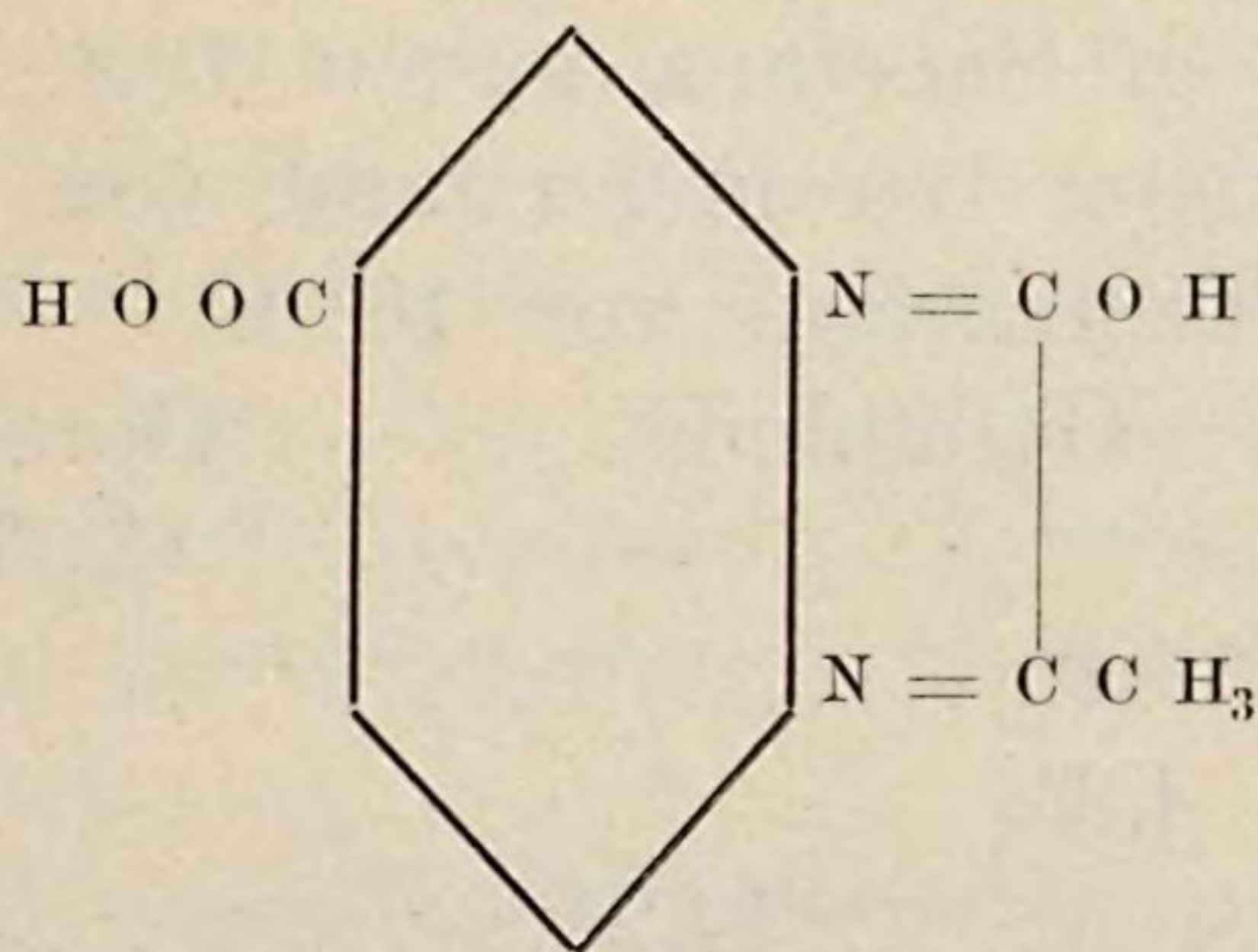
Gefunden

Gerechnet für

$C_{11} H_9 N_2 O_2$

Ag. . . 35,3% 34,95%

Methyloxychinoxalinmetacarbonsäure.



Gerade so wie die Diketone reagirt auch Brenztraubensäure ($\text{C H}_3 \cdot \text{C O} \cdot \text{C O O H}$), indem sich der alleinstehende Sauerstoff der Carboxylgruppe, wie ein Ketonylsauerstoff verhält.

Man stellt die obgenannte Methyloxychinoxalin-carbonsäure in der Weise her, dass man die freie m-p-Diamidobenzoësäure in heissem Wasser löst und Brenztraubensäure in geringem Ueberschusse zusetzt. Es scheidet sich dabei sofort das carboxylirte Chinoxalin in weissen, gelbstichigen Nadelchen aus, welche in Wasser unlöslich sind, sich aber ziemlich leicht in heissem Alkohol lösen und am besten daraus umkrystallisirt werden. In Aether und Benzol ist die Substanz nur sehr wenig löslich. Beim Erhitzen beginnt sich der Körper bei 300° zu bräunen und ist bei 330° vollständig schwarz geworden ohne zu schmelzen. In

verdünnten kohlensauren Alkalien ist auch dieser Körper sehr leicht löslich, aber verhältnissmässig schwierig in conc. Salzsäure, was durch das ausser der Carboxylgruppe noch vorhandene phenolartige Hydroxyl erklärlich wird.

Die Analyse ergab nachstehende Resultate:

- I. { 0,142 g. Substanz gaben 0,3075 g. Kohlensäure
 " " " " 0,056 „ Wasser
- II. 0,1515 g. Substanz gaben 19,4 cm³ Stickstoff
 bei einem Barometerstand von 712 mm und
 einer Temperatur von 16° C.

	Gefunden	Gerechnet für C ₁₀ H ₈ N ₂ O ₃
C . .	59,1 ₀	58,8 ₀
H . .	4,3 ₀	3,8 ₀
N	14,2 ₀	13,7 ₀

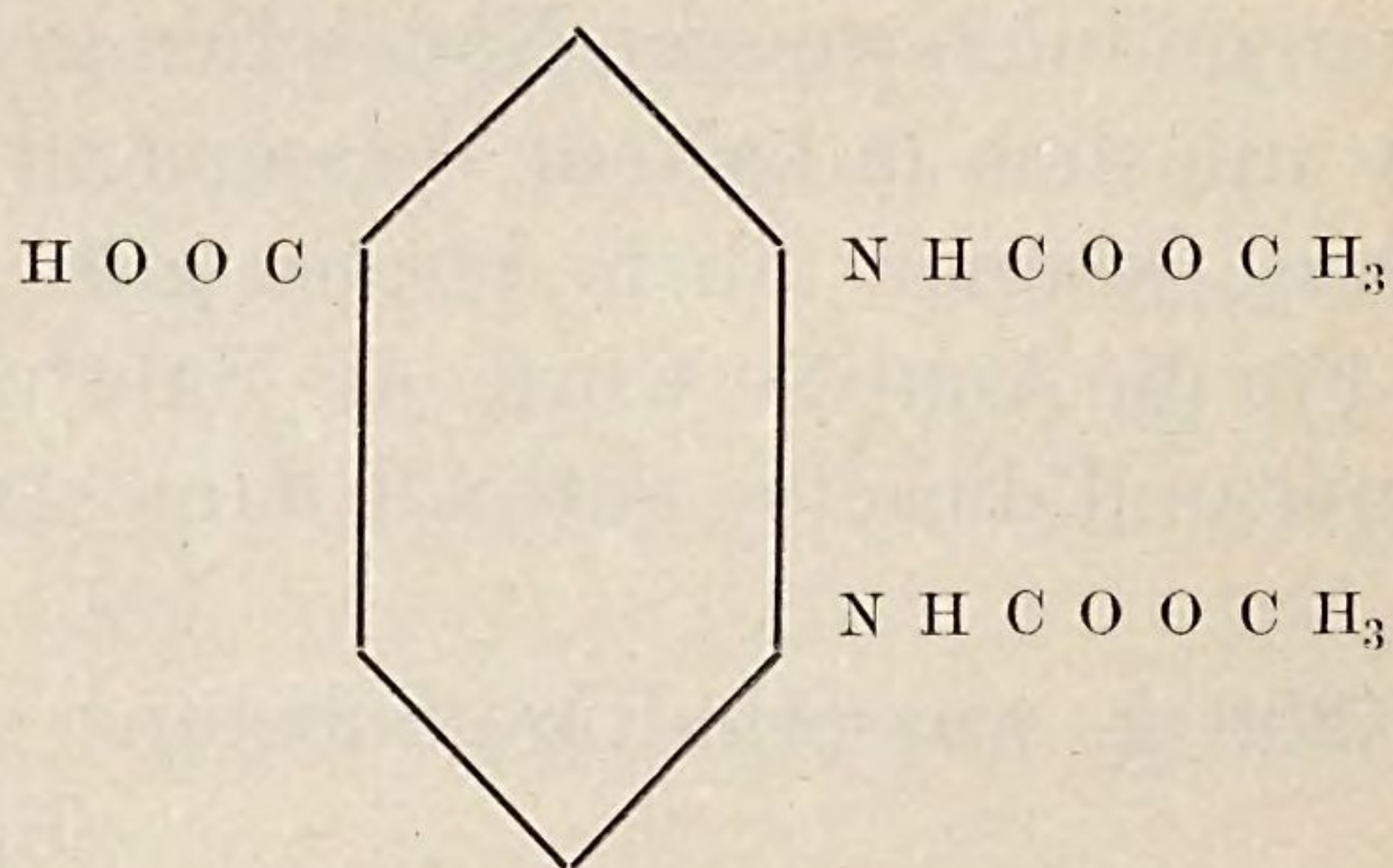
Methyloxychinoxalinmetacarbonsaures Baryum.

Um dieses Salz zu erhalten, löst man die Carbon- säure in verdünntem Ammoniak und setzt Chlorbaryum- lösung im Ueberschuss zu. Es wird dadurch sofort das Salz in gelblich weissen Nadelchen gefällt. Dieselben sind fast unlöslich in kaltem Wasser und schwer löslich in heissem, können aber daraus gut umkrystallisirt werden. Für die Analyse wurde die Substanz im Exicator getrocknet und dieselbe enthielt dann noch 3 Moleküle Wasser.

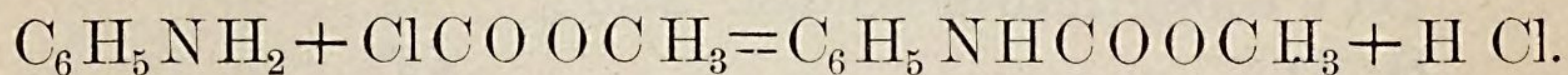
- I. 0,256 g. wasserhaltige Substanz gaben 0,0995 g. Baryumsulfat.
 II. 0,7095 g. wasserhaltige „ „ 0,062 g. Wasser.
 III. 0,4105 g. bei 130° getrocknete Substanz gaben 0,1725 g. Baryumsulfat.

	Gefunden		
	I	II	III
Ba f. wasserhaltige Subst.	22,8%		
H ₂ O „ „		8,7%	
Ba f. wasserfreie Substanz			24,7%
Gerechnet für			
2 (C ₁₀ H ₇ N ₂ O ₃) Ba + 3 H ₂ O			
Ba f. wasserhaltige Substanz	22,95%		
H ₂ O „ „		9%	
Gerechnet für			
2 (C ₁₀ H ₇ N ₂ O ₃) Ba			
Ba f. wasserfreie Substanz			25,2%

Phenylencarbonsäuremetaparadicarbaminsäuremethylester.

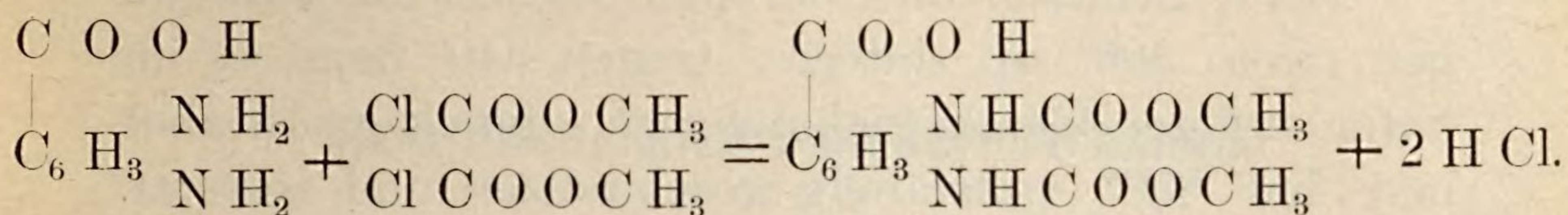


Chlorameisensäureäther wirken auf Monamine in der Weise ein, dass das Chlor mit einem Amidowasserstoff austritt und der Rest sich an die Imidgruppe lagert. Die Reaction geht also beispielsweise nach folgender Gleichung vor sich:



Man erhält auf diese Weise substituirte Urethane. Es war nun von Interesse zu erfahren, ob die Chlorkohlensäureäther in gleicher Weise auf carboxylirte Ortho-Diamine wirken, oder ob vielleicht nur eine Amidogruppe mit einem Molekül Ester in der gewöhnlichen Weise reagirt und die zweite Amidogruppe sich mit dem Carbonylsauerstoff des Carboxyls anhydrisirt, analog der Entstehung der Anhydrobasen

Es zeigte sich aber, dass der letztere Fall nicht eintritt und dass die Reaction nach folgender Gleichung verläuft:



Man stellt das carboxylirte Urethan am besten in der Weise her, dass man die m-p-Diamidobenzoëssäure in warmem Eisessig löst und Chlorameisensäuremethylester im Ueberschuss zusetzt. Es tritt gewöhnlich sofort eine geringe Ausscheidung ein.

Man giesst nach kurzer Zeit in die ungefähr doppelte Menge Wasser. Merkwürdigerweise tritt nun nicht sofort die Ausscheidung des im Wasser vollständig unlöslichen Körpers ein, wie zu erwarten wäre, sondern im Gegentheil löst sich die schon vorhandene Trübung vollständig auf und erst nach einiger Zeit gesteht die Flüssigkeit unter langsamer Gasentwicklung zu einem dicken Brei von seiden-glänzenden Nadeln. Wahrscheinlich erhält der überschüssige Ester die Substanz in Lösung und erst nach seiner Zersetzung durch das Wasser tritt Abscheidung ein. Die Ausbeute ist nahezu theoretisch. Der Körper ist in Wasser unlöslich, aber ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol. Basische Eigenschaften zeigt er nicht, denn er ist in conc. Salzsäure weder kalt noch heiss löslich. Dagegen ist er sehr leicht löslich in verdünnten kohlensauren Alkalien. Seine ammoniakalische Lösung giebt auch concentrirt mit Bariumchlorid keine Fällung. Versetzt man dagegen

mit Silbernitrat im Ueberschuss, dann erstarrt die Flüssigkeit zu einer gelatinösen Masse, welche sich beim Erhitzen löst, aber beim Erkalten wieder abscheidet.

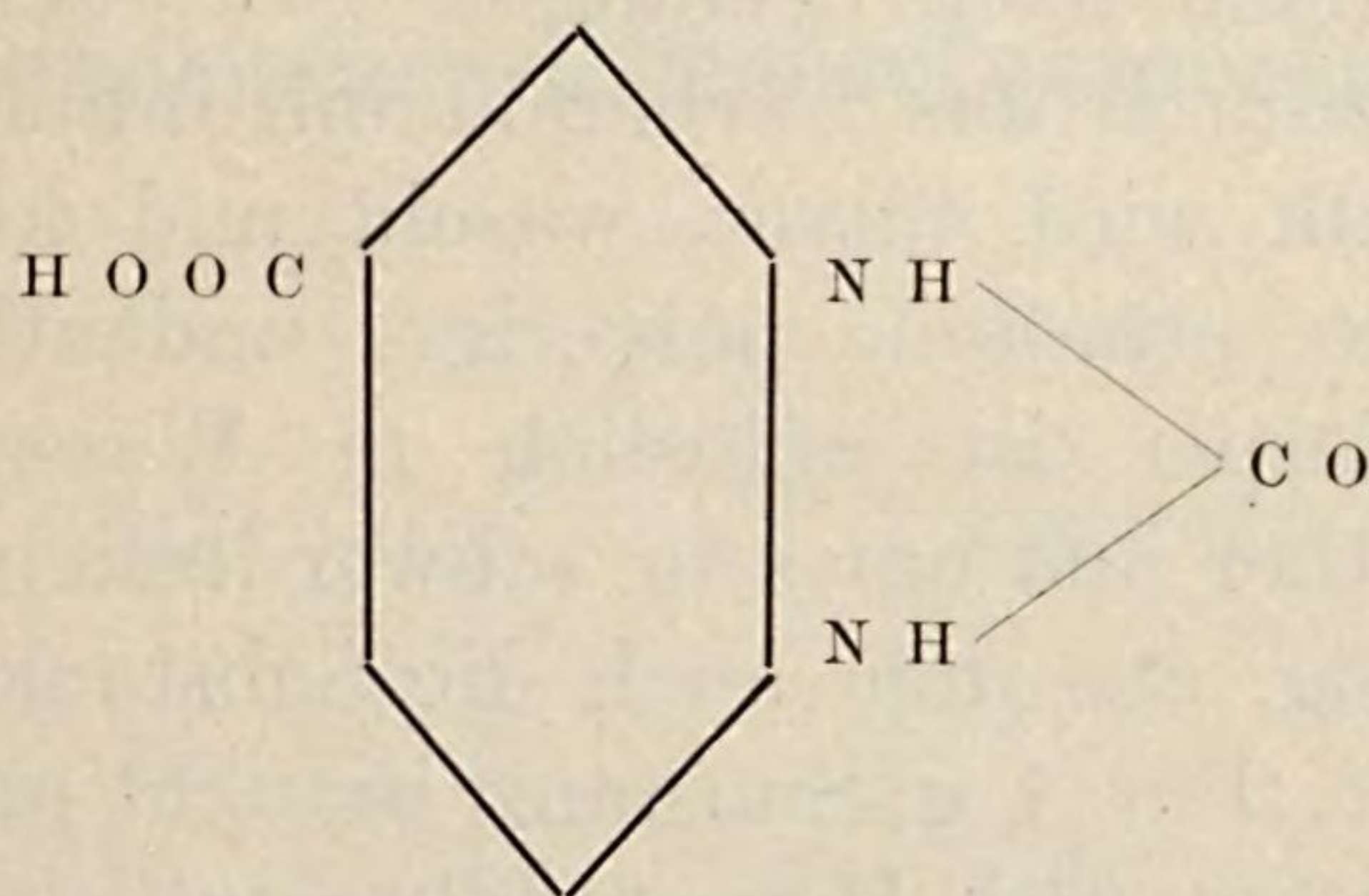
Beim Erhitzen im Röhrchen beginnt das Urethan bei circa 300° zu sintern. Gegen 340° fängt es an unter stetiger Gasentwicklung zu schmelzen, ist aber erst bei 350° vollständig geschmolzen und zersetzt.

Die Analyse ergab folgende Resultate :

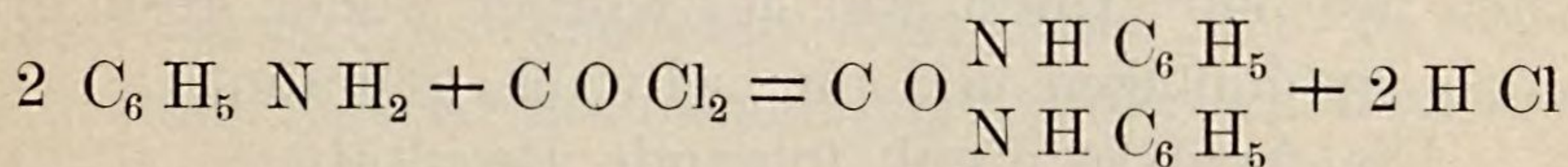
- I } 0,277 g. Substanz gaben 0,497 g. Kohlensäure
 } " " " " 0,1165 g. Wasser.
 II 0,273 g. Substanz gaben 26 cm^3 Stickstoff bei
 einem Barometerstand von 721 mm und einer
 Temperatur von 19° C .

	Gefunden		Gerechnet für
	I	II	$\text{C}_{11} \text{H}_{12} \text{O}_6 \text{N}_2$
C . .	$48,9\%$		$49,25\%$
H . .	$4,7\%$		$4,5\%$
N		$10,7\%$	$10,4\%$

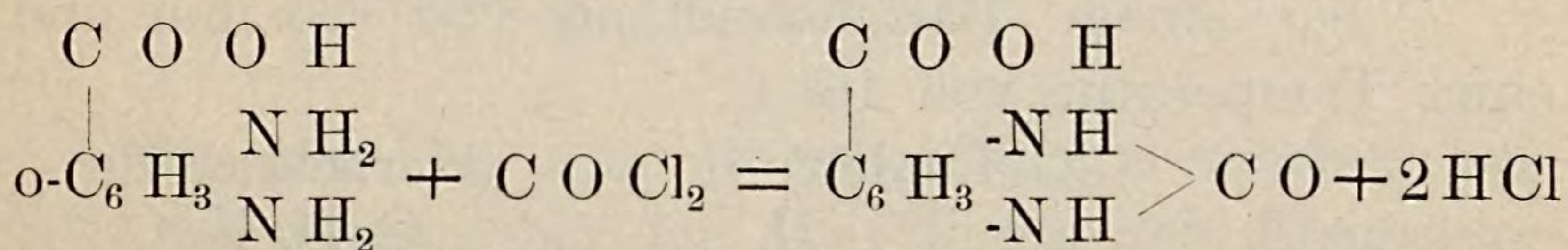
Meta-Phenylencarbonsäurecarbamid.



Durch Einwirkung von Phosgen auf Monamine entstehen Harnstoffderivate, wie z. B. aus Anilin der Diphenylharnstoff nach folgender Gleichung :



In derselben Weise wirkt Phosgen auch auf Ortho-Diamine und zwar in diesem Fall folgendermassen:



Man stellt das Carbamid in der Weise dar, dass man die m-p-Diamidobenzoësäure in Eisessig löst und

eine möglichst concentrirte Lösung von Phosgen in Benzol im Ueberschuss zusetzt. Die Reaction erfolgt sofort unter Ausscheidung carboxylirten Harnstoffs. Die Ausbeute war ziemlich schlecht, was wahrscheinlich daher rührt, dass das Phosgen auf den Eisessig anhydrisirend wirkt und so indirect acetylirend auf das Diamin.

Man giesst nach beendigter Reaction in heisses Wasser, wodurch das Carbamid mit bräunlich weisser Farbe gefällt wird, filtrirt, wäscht und trocknet.

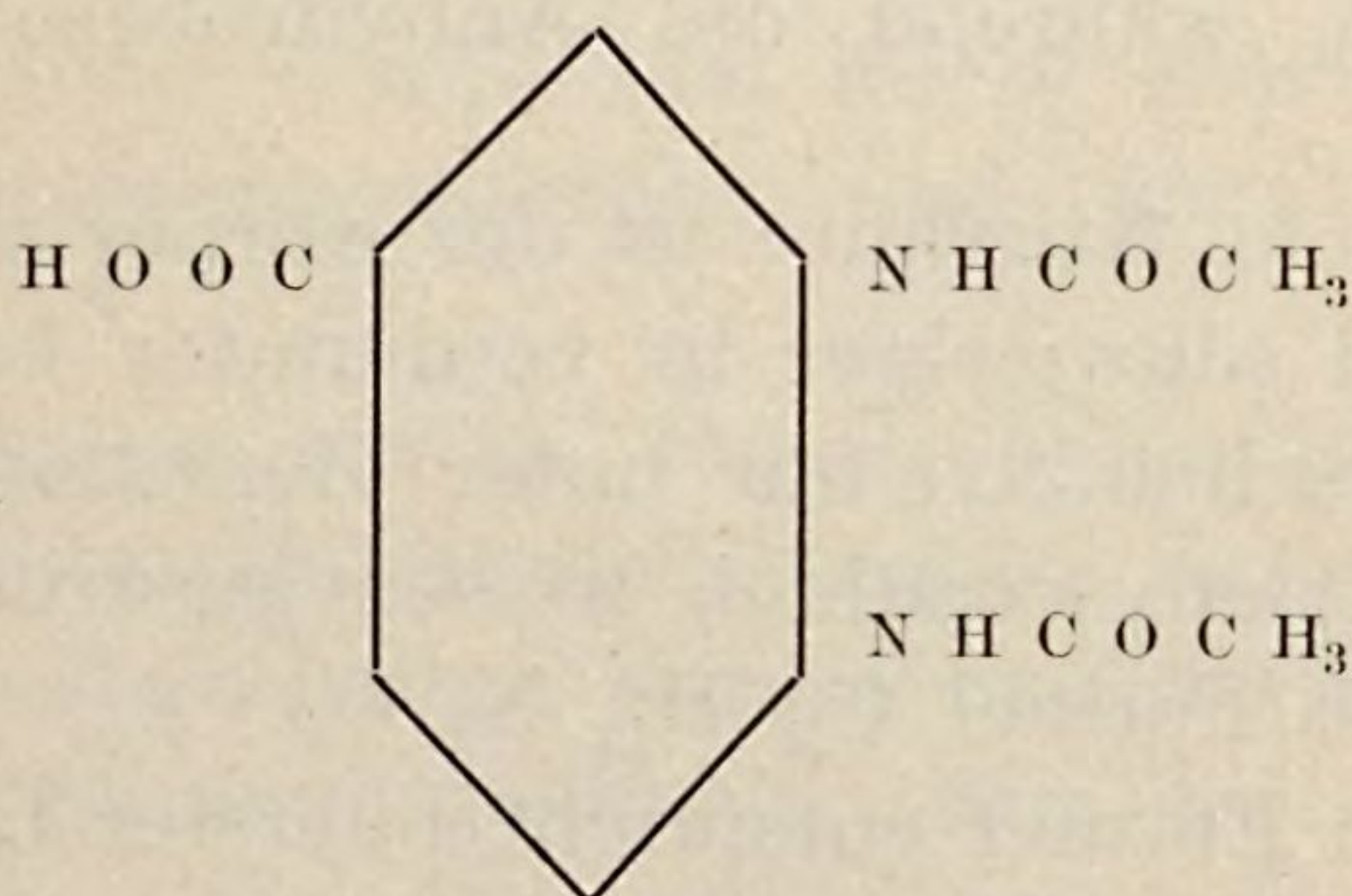
Der so erhaltene pulverige, undeutlich krystallinische Körper ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Cumol, Aether und nur sehr schwer löslich in kochendem Eisessig, aus dem auch die Substanz umkrystallisirt wurde. Für 1 g. Substanz braucht man ungefähr 500 g. Eisessig. Der Harnstoff krystallisirt daraus in weissen, mikroskopischen Nadelchen oder Täfelchen. In conc. Salzsäure ist der Körper auch in der Hitze unlöslich, löst sich aber sehr leicht in verdünnten kohlensauren Alkalien schon in der Kälte. Im Röhrchen auf 360° erhitzt war der Körper weder gesintert noch geschmolzen und nur schwach gebräunt.

Die Analyse ergab folgende Resultate :

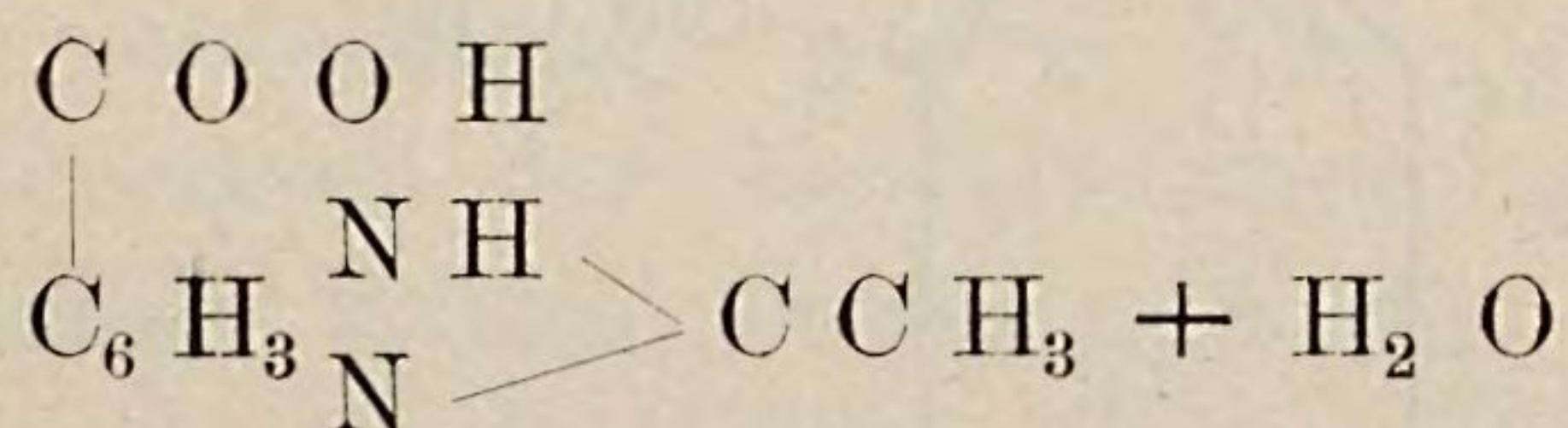
- I { 0,126 g. Substanz gaben 0,2475 g. Kohlensäure
 " " " " 0,42 „ Wasser.
- II 0,0862 g. Substanz gaben $12,1 \text{ cm}^3$ Stickstoff
 bei einem Barometerstand von 725 mm und
 einer Temperatur von 18° C .

	Gefunden		Gerechnet für $\text{C}_8 \text{H}_6 \text{N}_2 \text{O}_3$
	I	II	
C . .	53,6%		53,9%
H . .	3,7%		3,4%
N		15,8%	15,7%

Diacetylmetaparadiamidobenzoësäure.



Kaiser¹⁾ hatte durch Behandlung von Metanitro-acetylparaamidobenzoësäure mit Zinn und Eisessig ein Phenylencarbonsäureaethenylamidin erhalten von der Formel :



Es war nun von Interesse zu untersuchen, wie sich das Diamin bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrit verhält. Zu dem Zwecke wurde das Diamin

¹⁾ B. 18 Bag. 2950.

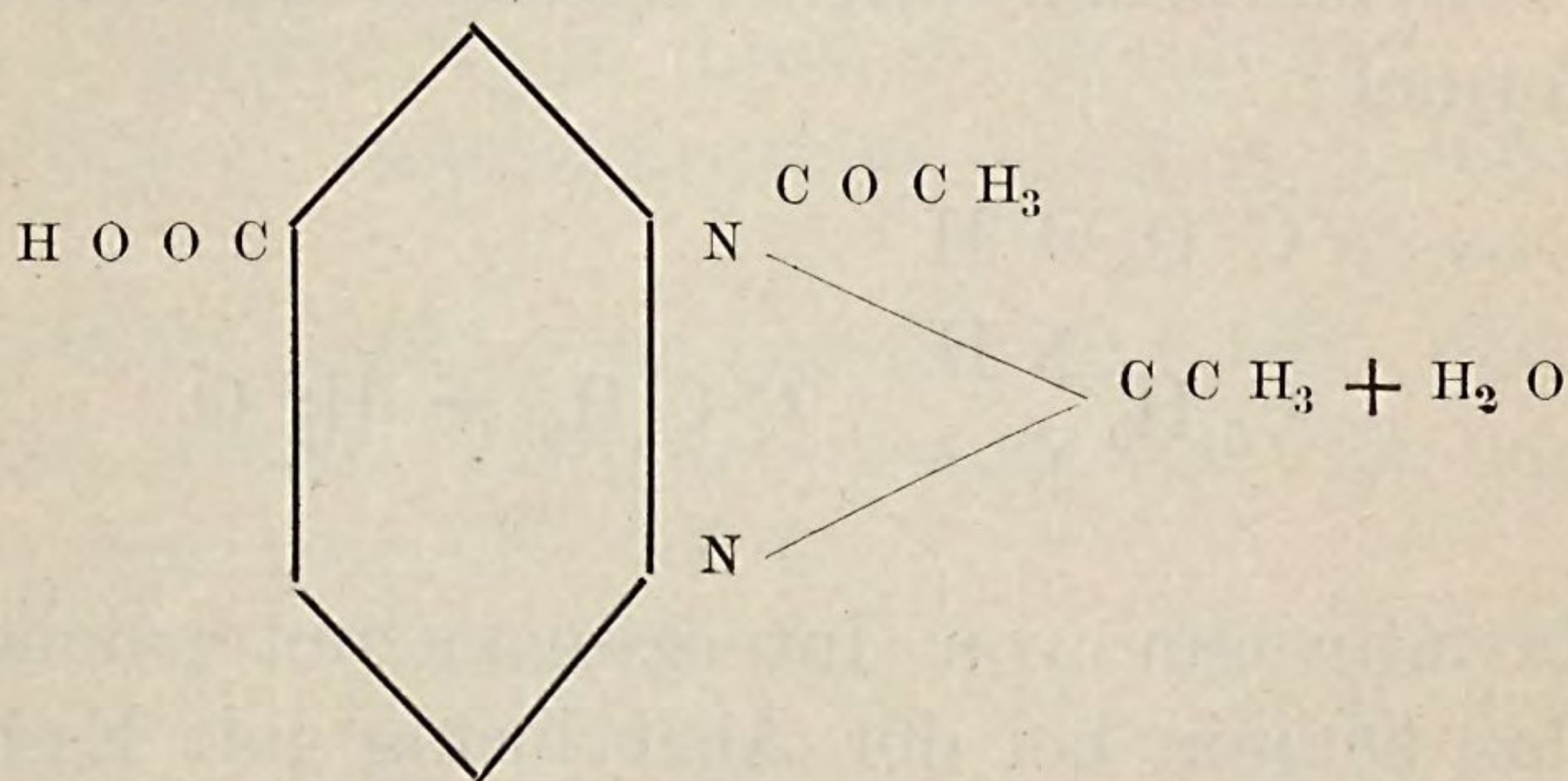
mit der 4fachen Menge Essigsäureanhydrit längere Zeit gekocht und die klare Flüssigkeit in Wasser gegossen. Nach einiger Zeit schied sich in fast theoretischer Menge das Acetylproduct aus. Dasselbe unterscheidet sich von der Anhydrobase schon dadurch, dass es in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich ist. Es wurde auch daraus umkrystallisirt. In Wasser ist es fast unlöslich.

Die Substanz krystallisirt in weissen Nadelchen, welche bei 218° C. unter stürmischer Gasentwicklung schmelzen, während die Anhydrobase erst bei 300° schmilzt.

In conc. Salzsäure ist der Körper ziemlich löslich, bedeutend schwieriger in verdünnter, kalter Salzsäure und wahrscheinlich nur unter Zersetzung überhaupt.

Die Analysenzahlen weisen ausdrücklich auf die empirische Formel $C_{11} H_{12} N_2 O_4$.

Diese Formel entspricht in erster Linie der Diacetylverbindung, aber man kann auch nach dieser Formel eine acetylrte Anhydrobase plus Wasser annehmen, welche folgender Formel entspräche:



Man griff in neuerer Zeit öfter zu dieser Formel für auf gleiche Weise erhaltene Acetylorthodiamido-

verbindungen, um ihre leichte Löslichkeit in verdünnten Säuren zu erklären.

Es wurde daher versucht, ob es möglich ist eine Acetylgruppe glatt abzuspalten und so zur Anhydrobase zu gelangen. Man müsste dann die letztere Zusammensetzung annehmen. Durch längeres Kochen mit conc. Ammoniak konnte dieser Zweck nicht erreicht werden, denn die mit Essigsäure wieder gefällte und umkrystallisirte Substanz zeigte ganz dieselben Eigenschaften und denselben Schmelzpunkt wie vorher. Die Diacetylverbindung wurde nun kurze Zeit mit sehr verdünnter Salzsäure gekocht und zur Trockene gedampft.

Der Rückstand war in Wasser leicht löslich. Es waren also offenbar durch die Salzsäure ein oder zwei Acetylgruppen abgespalten worden und der Verdampfungsrückstand bestand demnach entweder aus dem salzsauren Salz einer Base oder war ein Gemisch der Salze der m-p-Diamidobenzoësäure und der Anhydrobase.

Auf Zusatz von freier Krokonsäure zur Lösung wurde nun sofort das für die m-p-Diamidobenzoësäure charakteristische schwarze Azin erhalten, obgleich gelbe Theile untermengt waren. Eine conc. Lösung des durch Zersetzen der Acetylverbindung mit Salzsäure erhaltenen Salzes wurde nun mit essigsaurem Natron versetzt. Nach einiger Zeit schieden sich in der Kälte grosse, braun gefärbte Nadeln aus, welche in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich waren. Sie wurden aus viel Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Beim Erhitzen in Röhrchen zersetzte sich die Substanz erst bei 300° C., nachdem sie sich

schon bei 270° zu bräunen begonnen hatte, entsprechend der Angabe von Kaiser über die Acetanhydrobase. Es ist also offenbar die Abspaltung der Acetylgruppen in zweifacher Weise verlaufen und zwar entstand durch Abspaltung beider Acetylgruppen wieder die m-p-Diamidobenzoësäure, während durch Abspaltung nur einer Acetylgruppe die Kaiser'sche Acetanhydrobase gebildet wurde. Es kann also keine acetylierte Anhydrobase vorliegen, da sonst nur die Anhydrobase hätte erhalten werden können und diese durch Salzsäure nicht zersetzt wird. In diesem Falle zeigt ja auch der Körper nur schwach basische Eigenschaften.

Es ist auch gar nicht einzusehen, warum eine acetylierte Anhydrobase stärker basische Eigenschaften zeigen soll, als ein diacetyliertes Ortho-Diamin, da der letzteren Verbindung doch eine stärkere Base zu Grunde liegt als der ersteren. Es wurde nun noch versucht, ob durch Erhitzen eine Veränderung der Substanz eintritt, aber längeres Erhitzen auf 180° brachte keine Änderung im Schmelzpunkt hervor, was weiter beweist, dass kein Wasser als solches im Molekül vorhanden ist.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

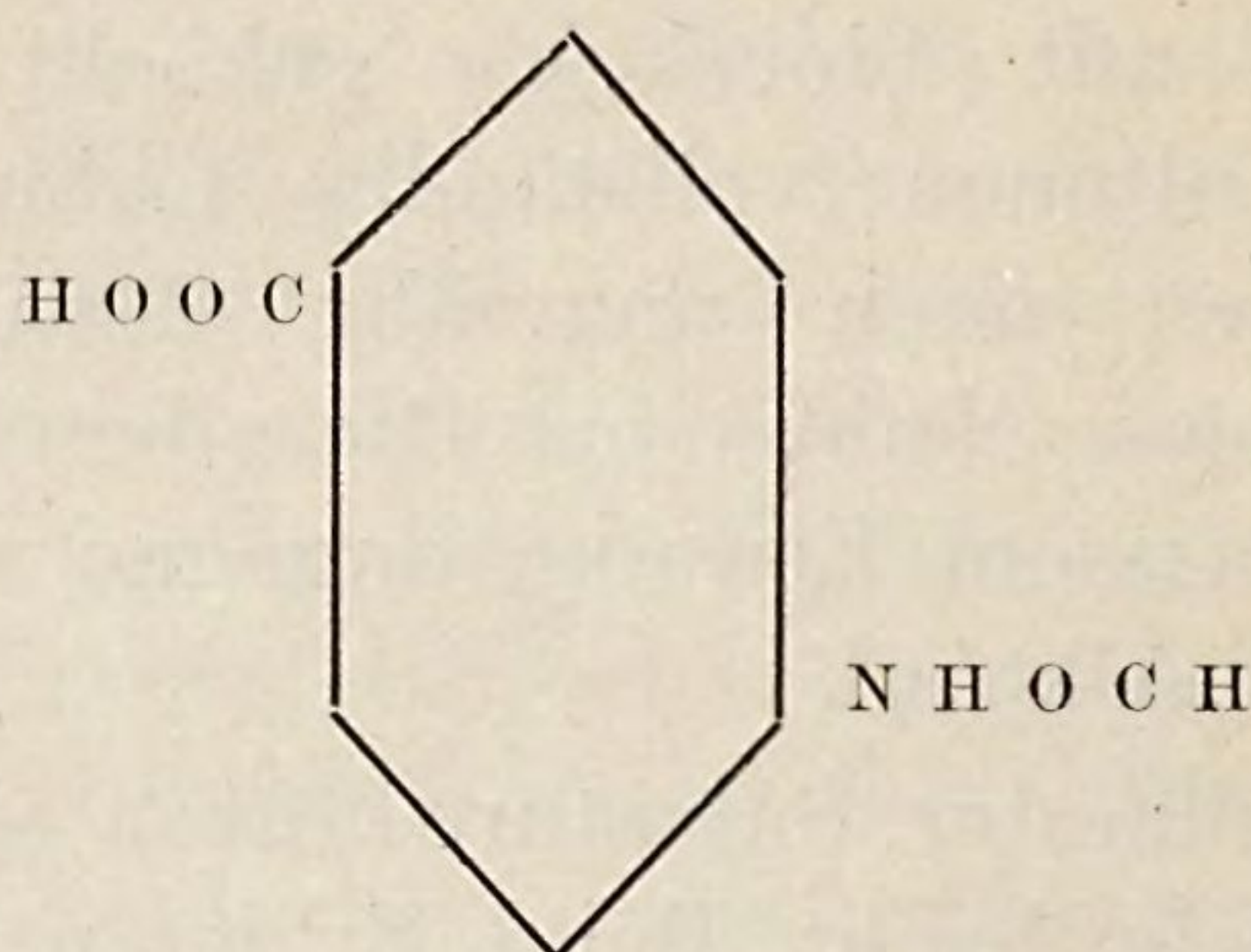
- I. $\left\{ \begin{array}{l} 0,189 \text{ g. Substanz gaben } 0,39 \text{ g. Kohlensäure} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad 0,094 \text{ g. Wasser.} \end{array} \right.$
- II. 0,1895 g. Substanz gaben $20,8 \text{ cm}^3$ Stickstoff bei einem Barometerstand von 726 mm und einer Temperatur von 22° C .

Gefunden		Gerechnet für			
I	II	C_{11}	H_{12}	N_2	O_4
C . . 56,3%					55,9%
H . . 5,5%					5,1%
N	12,2%				11,9%

Es war nun noch von Interesse zu untersuchen, wie sich die m-p-Diamidobenzoësäure gegen längere Einwirkung von kochendem Eisessig verhält. Zu dem Zwecke wurde dieselbe einige Stunden mit der mehr als 10fachen Menge Eisessig am Rückflusskühler gekocht und dann in die ungefähr doppelte Menge Wasser gegossen. Es schied sich dabei nichts aus und zur Reinigung wurde die etwas braun gefärbte Flüssigkeit kurze Zeit mit Thierkohle gekocht und filtrirt. Aus der so erhaltenen vollständig farblosen Flüssigkeit krystallisirten nach ungefähr 24stündigem Stehen grosse, farblose Nadeln aus. Dieselben waren sehr leicht löslich in heissem Eisessig, dagegen schwer löslich in kochendem Alkohol.

In verdünnter Salzsäure lösten sie sich schon in der Kälte sehr leicht. Beim Erhitzen begann sich die Substanz bei 270° C. zu bräunen und zersetzte sich bei 300° vollständig zu einer schwarzen Masse. Alle diese Eigenschaften zeigen mit voller Klarheit, dass durch die Einwirkung des Eisessig ausschliesslich die Kaiser'sche Acetanhydrobase entstanden war.

Formylparaamidobenzoësäure.



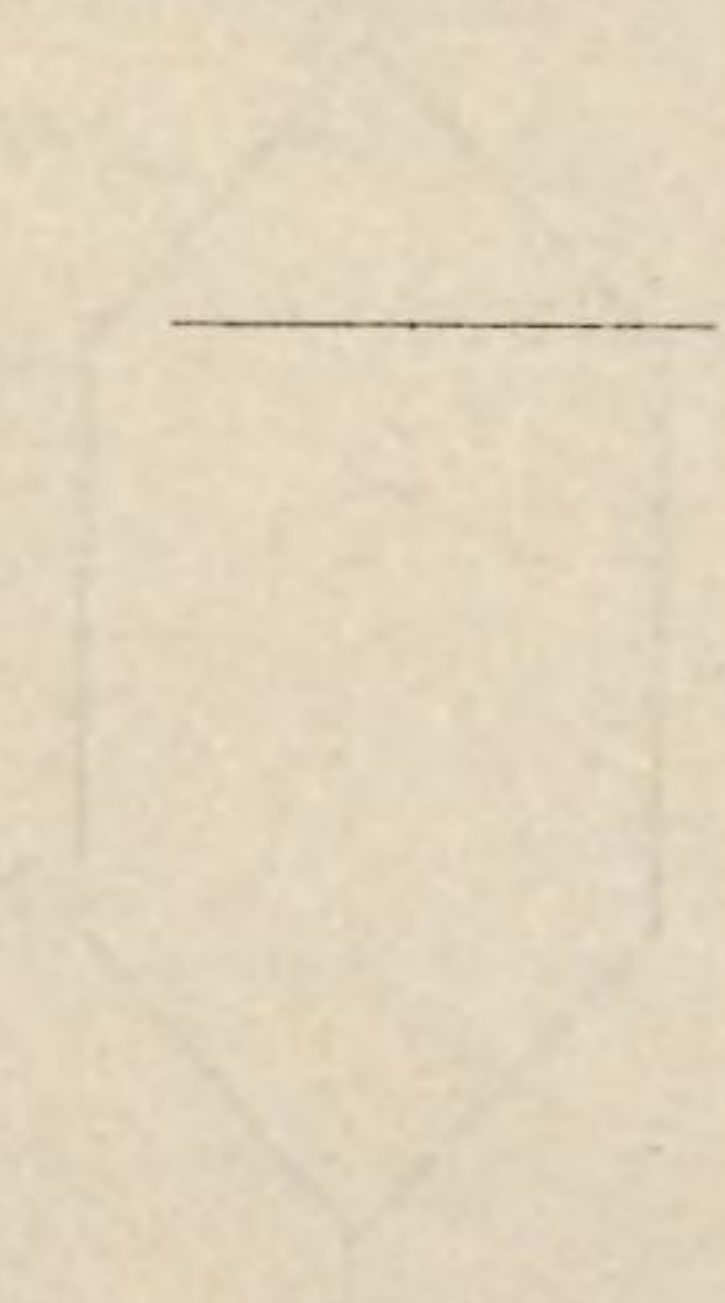
Man erhält diesen Körper sehr leicht, wenn man p-Amidobenzoësäure mit der 3—4 fachen Menge conc. Ameisensäure (1, 2) längere Zeit im Oelbad zum Kochen erhitzt.

Schon in der Kälte löst sich das Amin mit grosser Leichtigkeit in der Säure, aber ohne Erwärmung. Schon bei geringer Erwärmung aber beginnt die Reaction und die Flüssigkeit verwandelt sich in einen Krystallbrei. Nachdem die Reaction beendigt ist, verdünnt man mit Wasser und saugt ab.

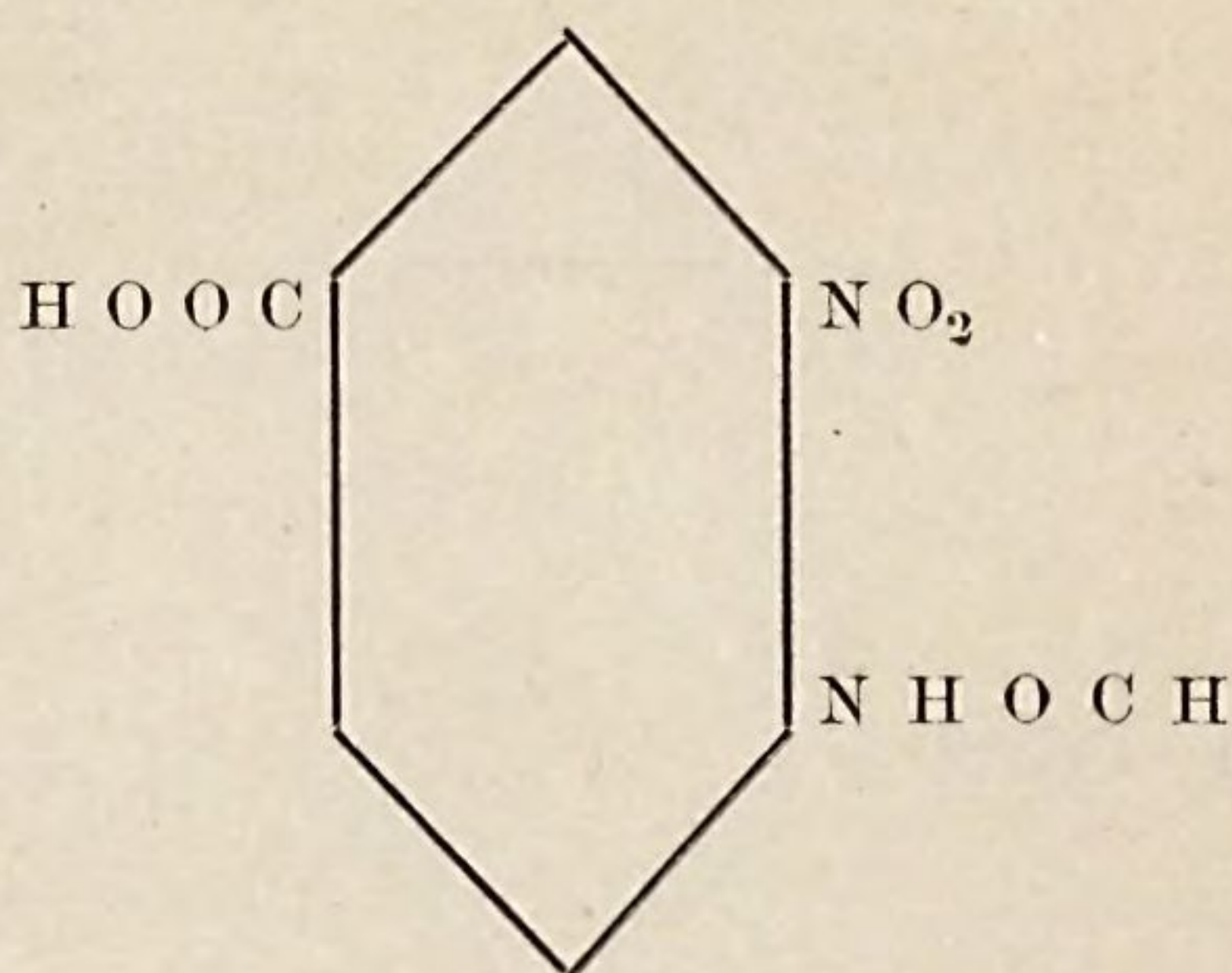
Der so erhaltene Körper ist fast unlöslich in Wasser, aber ziemlich leicht in heissem Alkohol und wurde daraus umkrystallisirt in weissen, kurzen Nadeln erhalten, welche bei 268° C. unter heftiger Gasentwicklung schmelzen. Für die Analyse wurde die Substanz im

Exicator getrocknet, um einer Zersetzung vorzubeugen.
0,385 g. Substanz gaben 29,6 cm³ Stickstoff bei
einem Barometerstand von 724 mm und einer
Temperatur von 19° C.

Gefunden	Gerechnet für
	C ₈ H ₇ O ₃ N
N . . 8,6% ₀	8,5% ₀



Metanitroformylparaamidobenzoësäure.



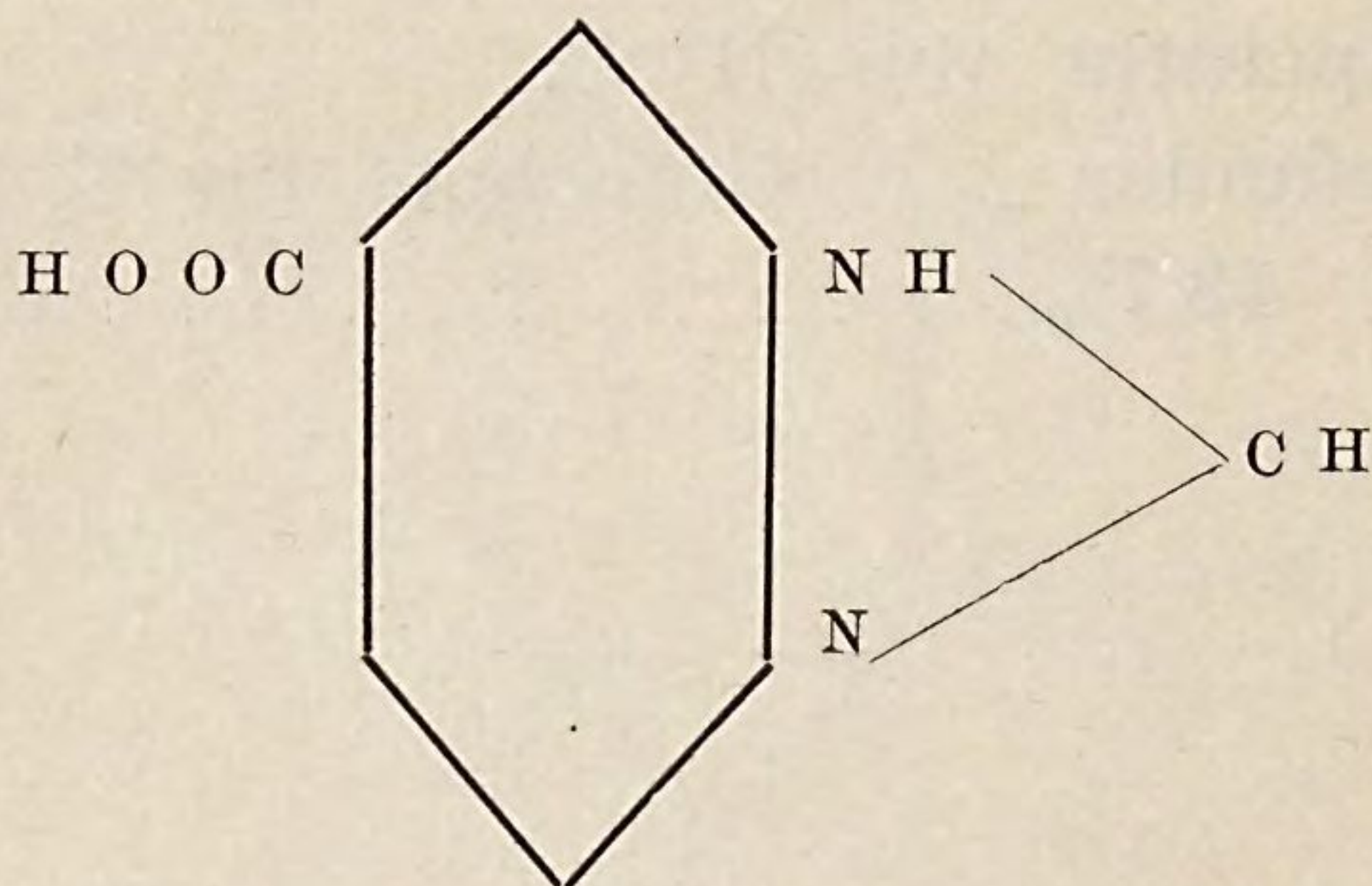
Man erhält diesen Körper sehr leicht und in nahezu theoretischer Ausbeute, wenn man Formylparaamidobenzoësäure in die 4 fache Menge rauchender Salpetersäure (1,52) bei gewöhnlicher Temperatur in kleinen Portionen einträgt und die dabei eintretende ziemlich starke Erwärmung durch Kühlen mit Wasser mässigt. Nach beendigter Reaction giesst man in Eiswasser, saugt den ausgefallenen schwach gelblichen Nitrokörper sofort ab und wäscht die Säure vollständig aus. Die so erhaltene Substanz ist unlöslich in Wasser, aber ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol und krystallisirt daraus in schwach gelben Nadeln, welche bei 221° C. unter Gasentwicklung schmelzen. Der Körper zeigt die merkwürdige Eigenschaft, dass er schon beim Erhitzen im feuchten Zustand auf 100° die Formylgruppe abspaltet und sich in die viel intensiver gelb-

gefärbte Metanitroparaamidobenzoësäure verwandelt, was durch deren Schmelzpunkt von 284° C. und die Stickstoffbestimmung nachgewiesen wurde. Zugleich ist dadurch die Metastellung der Nitrogruppe bewiesen. Für die Analyse wurde daher der Körper im Exicator getrocknet.

0,4385 g. Substanz gaben 54 cm^3 Stickstoff bei einem Barometerstand von 723 mm und einer Temperatur von 21° C.

Gefunden	Gerechnet für $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_5$
N . . 13,7%	. . 13,3%

Phenylenmetacarbonsäuremethenylamidin.



Um zu dieser Base zu gelangen, trägt man m-Nitro-Formyl-p-Amidobenzoësäure allmählig in die 8fache Menge siedenden Eisessigs ein unter Zugabe der nöthigen Menge metall'schen Zinns.

Der Nitrokörper löst sich mit Leichtigkeit in Eisessig auf. Die Flüssigkeit wird allmählig dunkler und gegen das Ende der Reaction scheidet sich oft ein grauweisser, ungemein fein vertheilter, wahrscheinlich zinnhaltiger Körper aus, worauf seine Unlöslichkeit in Eisessig schliessen lässt. Nachdem durch Wasser keine gelbe Fällung mehr eintritt, giesst man in nicht zu viel Wasser und setzt zu dem nach einiger Zeit entstandenen, grauen, schleimigen Brei, so viel Salzsäure, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Man dampft dann zur Trockene. Der Rückstand wird in der gerade genügenden Menge Wasser gelöst

und unter Kühlung Salzsäuregas eingeleitet. Schon nach kurzer Zeit fällt ein weisser, krystallinischer Körper aus, welchen man absaugt, mit conc. Salzsäure wäscht, in viel heissem Wasser löst und in der Wärme Schwefelwasserstoff einleitet.

Das ausgeschiedene Schwefelzinn wird abfiltrirt und das Filtrat eingedampft. Man löst wieder in wenig Wasser, kocht wenn nöthig mit Thierkohle und fällt wieder durch Salzsäuregas. Um den Körper ganz rein zu erhalten, wiederholt man das noch einmal. Das so erhaltene salzsaure Salz krystallisirt in weissen Nadeln und ist in Wasser sehr leicht löslich. Auf Zusatz von Schwefelsäure zu der Lösung fällt das schwefelsaure Salz in schwer löslichen Nadeln aus und durch Salpetersäure das ebenfalls schwer lösliche salpetersaure Salz. Mit freier Krokonsäure erhält man auch in salzsaurer Lösung einen Niederschlag eines gelben, in kaltem Wasser sehr schwer löslichen Körpers. Versetzt man eine heisse concentrirte Lösung des salzsauren Salzes mit essigsaurem Natron, so scheidet sich schon in der Wärme das freie Amidin in Form weisser Nadelchen aus. Dieselben sind in Wasser fast unlöslich, sehr schwer löslich in Alkohol, aber leicht löslich in Eisessig. Zum Umkrystallisiren eignet sich am besten verdünnte Ameisensäure. Beim Erhitzen im Röhrchen beginnt sich der Körper bei 300° zu bräunen und ist bis 325° ganz schwarz geworden, ohne geschmolzen zu sein. Für die Analyse wurde der leichteren Reinigung halber das durch Chlorwasserstoff abgeschiedene salzsaure Salz verwendet und zwar wurde die überschüssige Salzsäure durch Waschen mit Al-

kohol entfernt und dann der Körper bei 50—60° C getrocknet.

- I. { 0,2155 g. Substanz gaben 0,379 g. Kohlensäure
 " " " " 0,074 g. Wasser
- II. 0,1595 g. Substanz gaben 20 cm³ Stickstoff bei einem Barometerstand von 726 mm und einer Temperatur von 20° C.
- III. 0,141 Substanz gaben 0,0995 g. Chlorsilber.

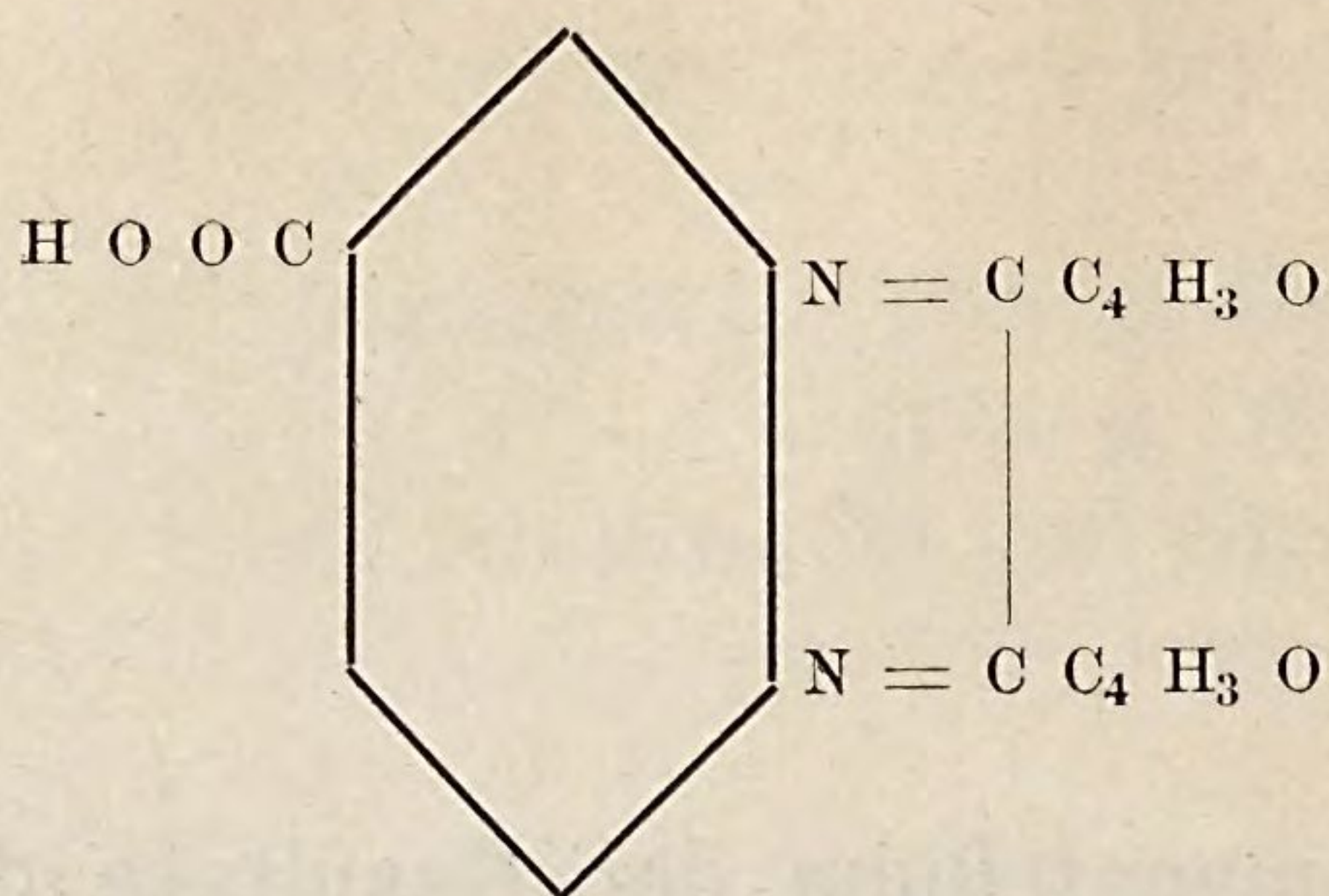
	Gefunden			Gerechnet für
	I	II	III	C ₈ H ₆ N ₂ O ₂ H Cl.
C . .	48 ⁰ / ₀			48,4 ⁰ / ₀
H . .	3,8 ⁰ / ₀			3,5 ⁰ / ₀
N		14 ⁰ / ₀		14,1 ⁰ / ₀
Cl			17,45 ⁰ / ₀	17,9 ⁰ / ₀

Zusammenstellung der Resultate der Arbeit.

Durch Einwirkung von Diketonen auf Ortho-Diamine erhält man im Allgemeinen Chinoxaline oder auch in einigen speciellen Fällen Azine. Die m-p-Diamidobenzoësäure schliesst sich dem Verlauf dieser Reaction nach vollständig den bereits in dieser Richtung untersuchten Ortho-Diaminen an und man gelangt durch die Einwirkung von Diketonen zu carboxylirten Chinoxalinen.

I a) Lässt man Furil $C_4 H_3 O C O—O C O H_3 C_4$ auf freie m-p-Diamidobenzoësäure in Eisessiglösung wirken, so erhält man eine Difuranylchinoxalinmetacarbonsäure.

Dieselbe krystallisirt in gelben Nadeln, welche in heissem Alkohol und Eisessig leicht löslich sind. Der saure Charakter zeigt sich in der leichten Löslichkeit in kohlensauren Alkalien. Doch auch geringe basische Eigenschaften besitzt das carboxylirte Chinoxalin, indem es in conc. Salzsäure leicht löslich ist. Erhitzt sintert es von 235^0 an und schmilzt bei 245^0 , nachdem es ganz schwarz geworden ist. Die Analyse ergab folgender Strukturformel entsprechende Resultate:



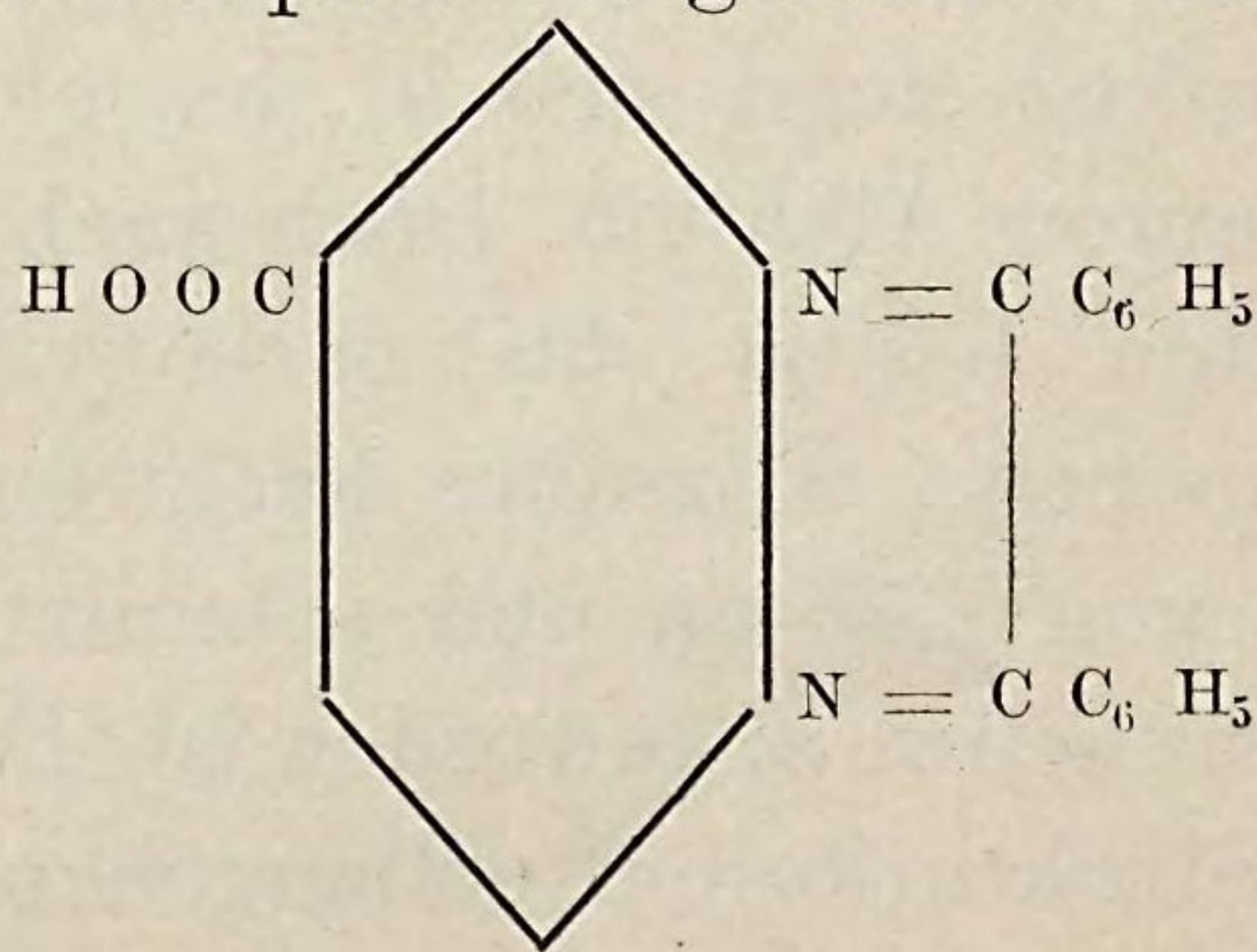
b. Difuranylchinoxalinmetacarbonsaures Baryum.

Dasselbe krystallisirt in gelben Nadeln, welche in kaltem Wasser sehr schwer, aber leichter in heissem löslich sind. $(\text{C}_{17} \text{ H}_9 \text{ N}_2 \text{ O}_4) 2 \text{ Ba}$.

II. a) Durch Einwirkung von Benzil ($\text{C}_6 \text{ H}_5 \text{ C O O C H}_5 \text{ C}_6$) auf freie m-p-Diamidobenzoësäure entsteht eine Diphenylchinoxalinmetacarbonsäure. Dieselbe krystallisirt in blassgelben Nadeln, welche sehr schwer löslich in heissem Alkohol, aber leichter löslich in heissem Eisessig sind. Mit kohlensauren Alkalien bilden sich schon in der Kälte sehr leicht die schleimigen in kaltem Wasser schwer löslichen Alkalisalze. In conc. Salzsäure löst sich das carboxylirte Chinoxalin ebenfalls sehr leicht.

Erhitzt man es, so beginnt es bei 280° stark zu sintern und schmilzt bei 288° .

Die Analyse entsprach folgender Formel:



b) Diphenylchinoxalinmetacarbonsaures Baryum krystallisirt in weissen, gelbstichigen Nadeln, welche in heissem Wasser sehr schwer löslich sind, leichter aber in verdünntem Alkohol. Das im Exicator getrocknete Salz enthält noch $3 \text{ H}_2 \text{ O}$ $2 (\text{C}_{21} \text{ H}_{13} \text{ N}_2 \text{ O}_2) + 3 \text{ H}_2 \text{ O}$ welche aber durch Erhitzen auf 130° entweichen.

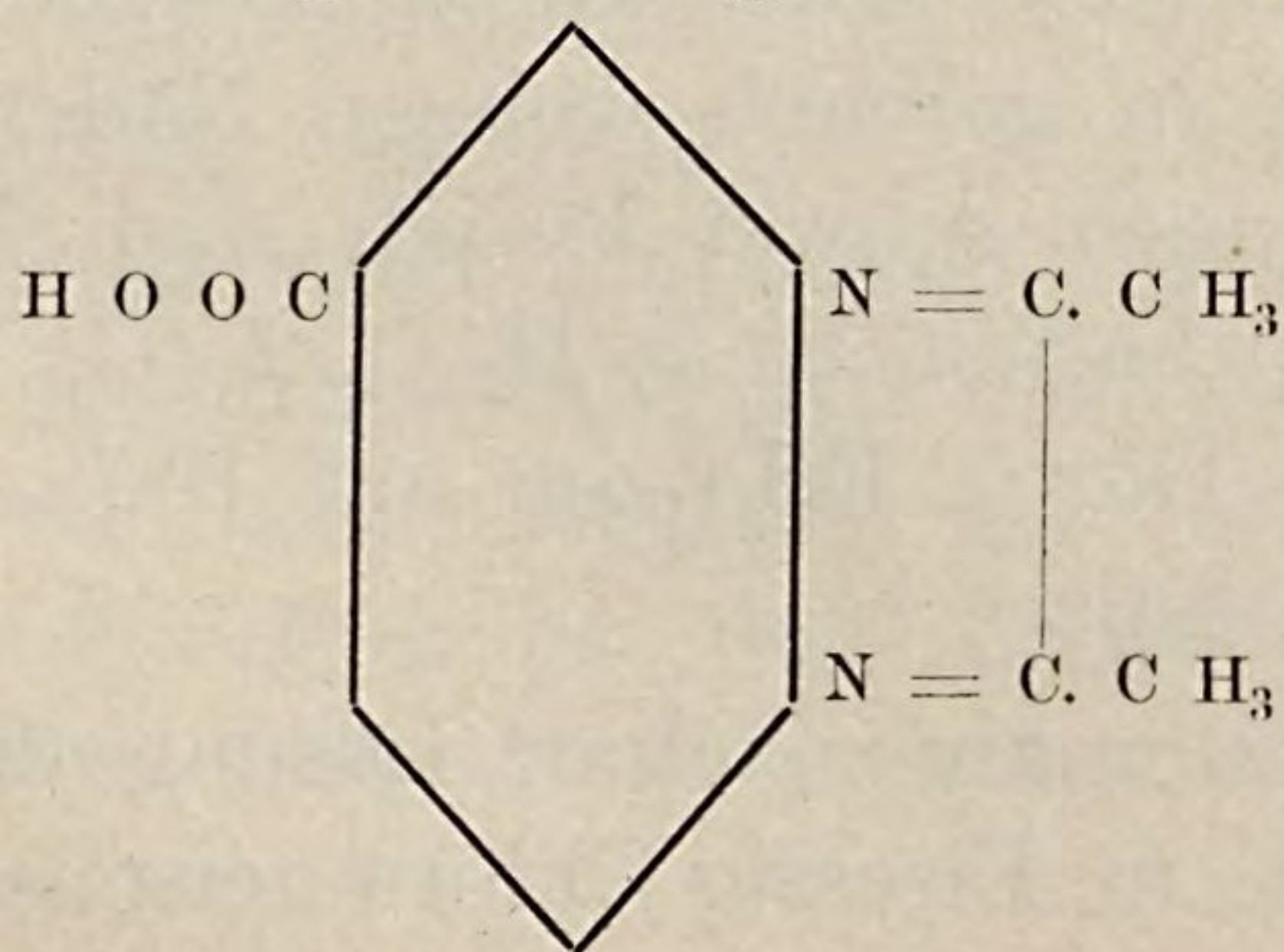
c. Diphenylchinoxalinmetacarbonsäureäthylester.

Derselbe entsteht durch Einwirkung von Salzsäuregas auf die in heissem Alkohol suspendirte Carbonsäure. Der Ester krystallisirt in gelblichweissen Nadelchen, welche in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich sind und bei 151° schmelzen. $\text{C}_{21} \text{ H}_{13} \text{ N}_2 \text{ O}_2 \text{ C}_2 \text{ H}_5$.

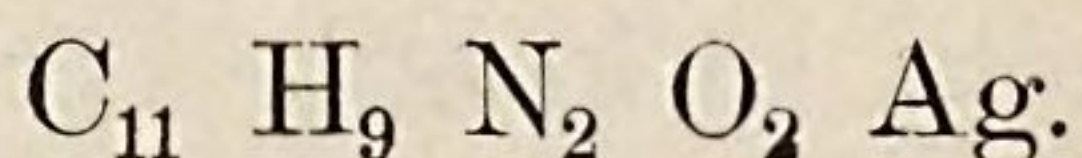
III. a) Setzt man zu einer heissen, wässrigen Lösung von m-p-Diamidobenzoësäure Diacetyl im Ueberschusse, so entsteht eine Dimethylchinoxalinmetacarbonsäure. Dieselbe krystallisirt in weissen, gelbstichigen Nadelchen, welche in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich sind.

In kohlensauren Alkalien und in conc. Salzsäure löst sich die Substanz mit grosser Leichtigkeit. Das Chinoxalin beginnt erhitzt bei 250° zu sintern, wird immer brauner und schmilzt bei $257-260^\circ$, nachdem es ganz schwarz geworden ist.

Die Analyse entsprach folgender Formel :

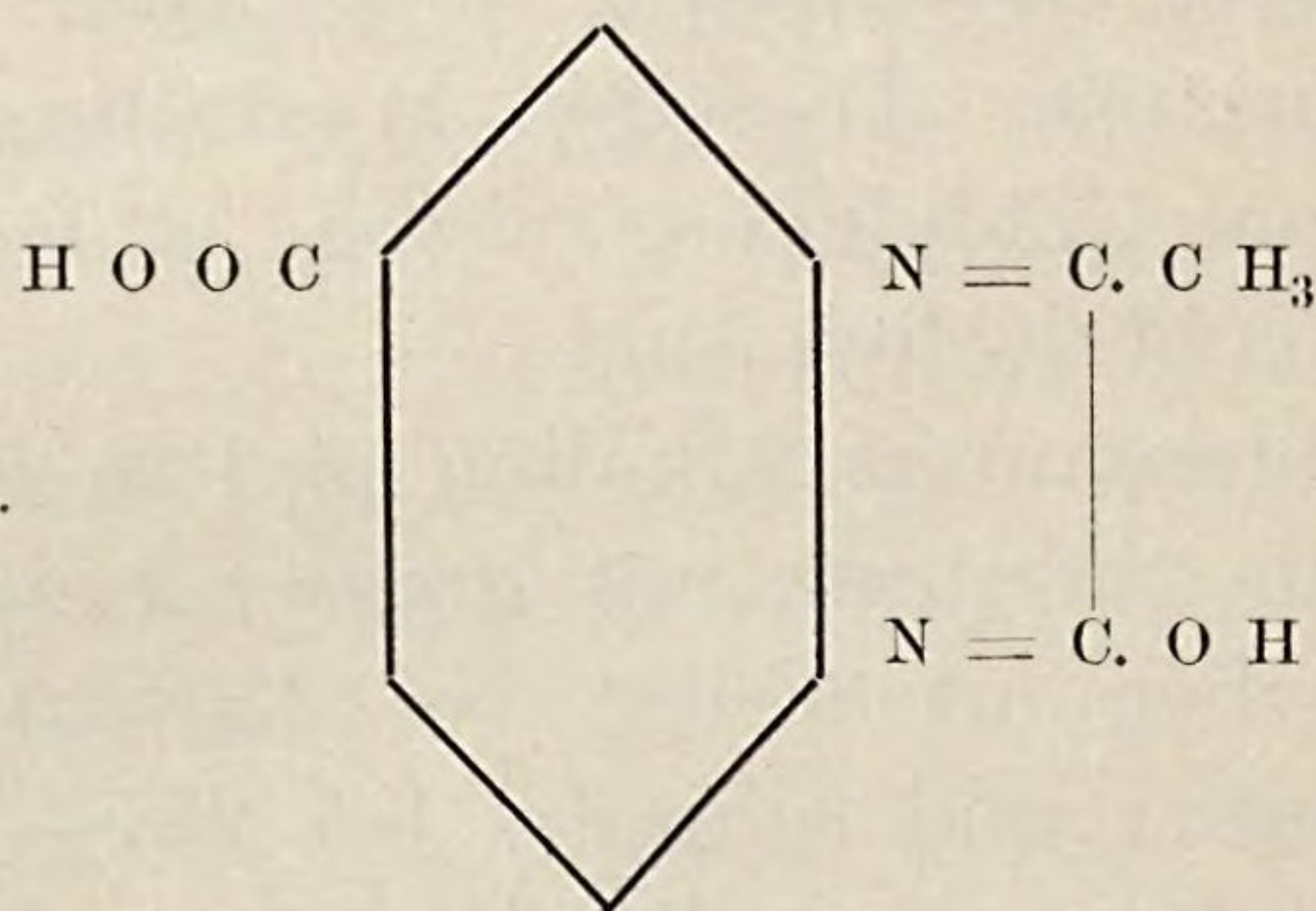


b) Dimethylchinoxalinmetacarbonsaures Silber krystallisirt in weissen Nadeln, die in heissem Wasser sehr schwer löslich sind.



IV. a) Fügt man zu einer heissen, wässerigen Lösung der m-p-Diamidobenzoësäure Brenztraubensäure im Ueberschuss, so erhält man eine Methyloxychinoxalinmetacarbonsäure. Dieselbe krystallisirt in gelblich weissen Nadelchen, welche in heissem Alkohol ziemlich löslich sind. In kohlensauren Alkalien löst sich die Carbonsäure sehr leicht, aber schwieriger in conc. Salzsäure. Erhitzt beginnt sich der Körper bei 300° zu bräunen und ist bei 330° schwarz gesintert.

Die Analyse entsprach folgender Strukturformel:



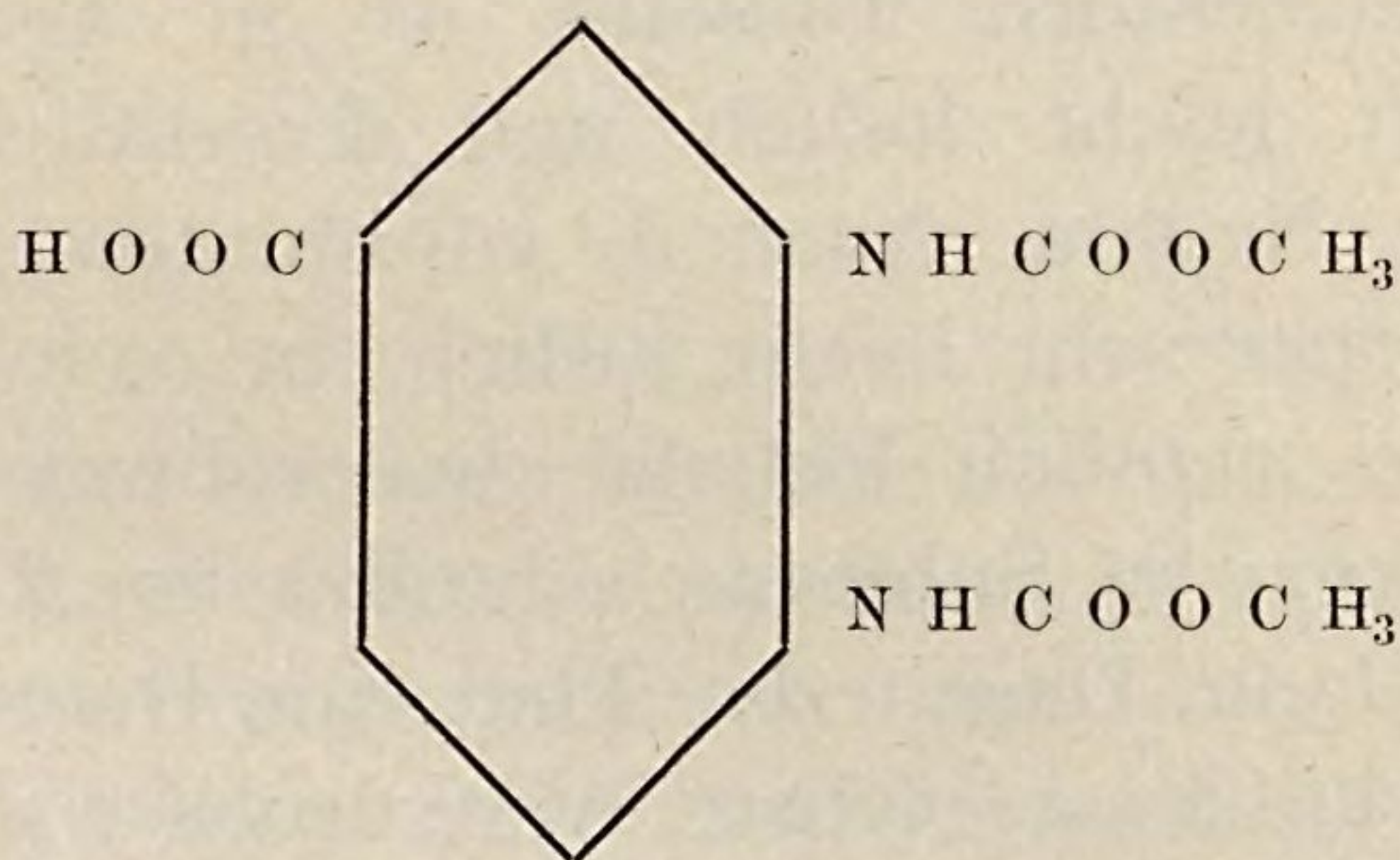
b) Methyloxychinoxalinmetacarbonsaures Baryum krystallisirt in gelblich weissen Nadelchen, welche in heissem Wasser schwer löslich sind. Im Exicator getrocknet enthalten sie $3 \text{H}_2 \text{O} \cdot 2 (\text{C}_{10} \text{H}_7 \text{N}_2 \text{O}_3) \text{Ba} + 3 \text{H}_2 \text{O}$. — Durch Erhitzen auf 130° erhält man das wasserfreie Salz.

V. Setzt man zu einer Lösung der m-p-Diamidobenzoësäure in Eisessig Chlorameisensäuremethylester

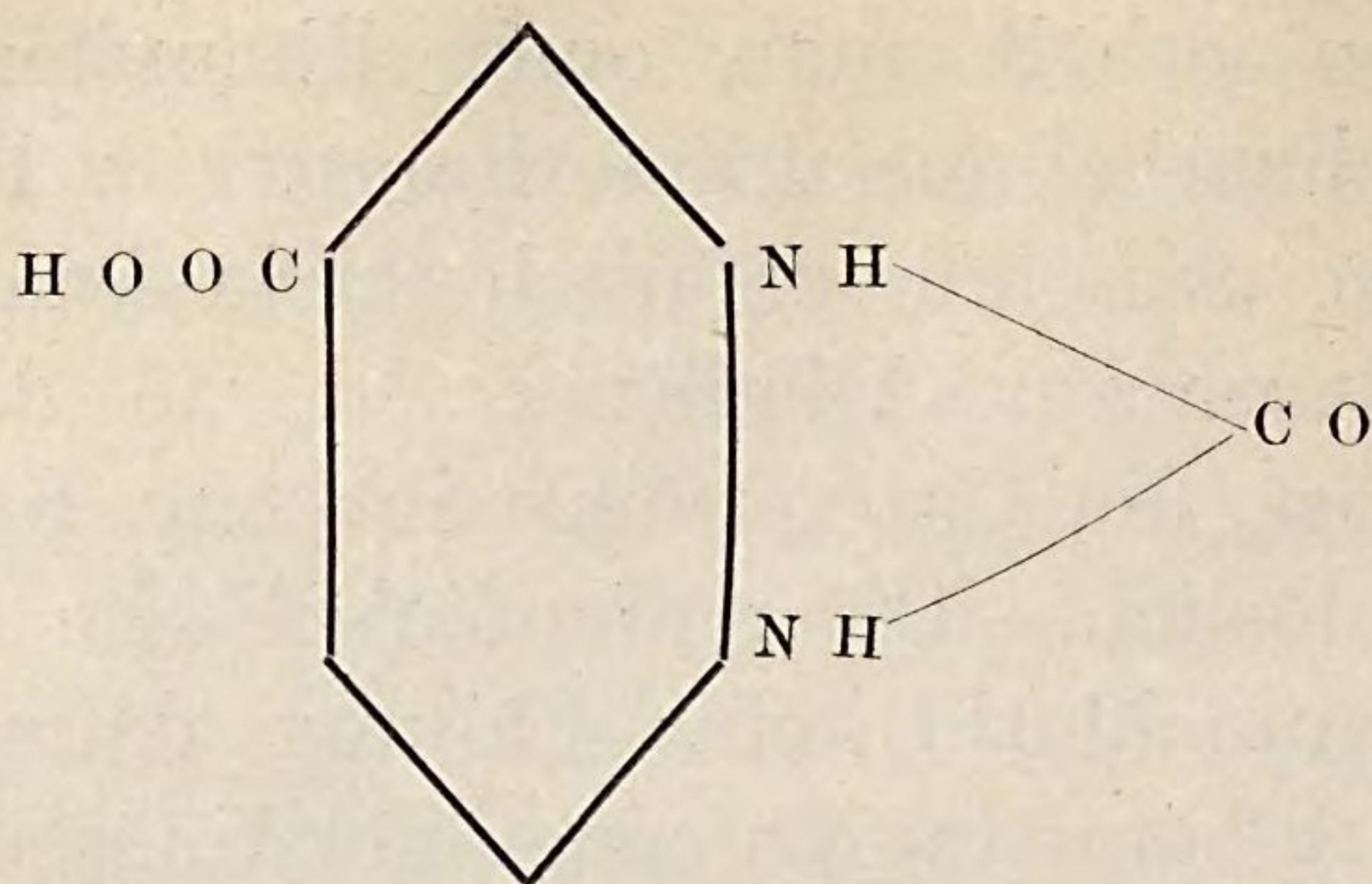
$\text{Cl C O}_2 \text{C H}_3$ so erhält man einen Phenylencarbonsäuremetaparadicarbaminsäuremethylester. Derselbe ist in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich und ebenso in kohlensauren Alkalien.

Dagegen ist die Carbonsäure in conc. Salzsäure vollständig unlöslich. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Baryumchlorid keine Fällung, dagegen erstarrt sie mit Silbernitrat zu einer gelatinösen Masse. Beim Erhitzen beginnt die Carbonsäure bei 300° zu sintern und schmilzt zwischen $340-350^\circ \text{C}$ unter Gasentwicklung.

Die Analyse entsprach folgender Strukturformel:



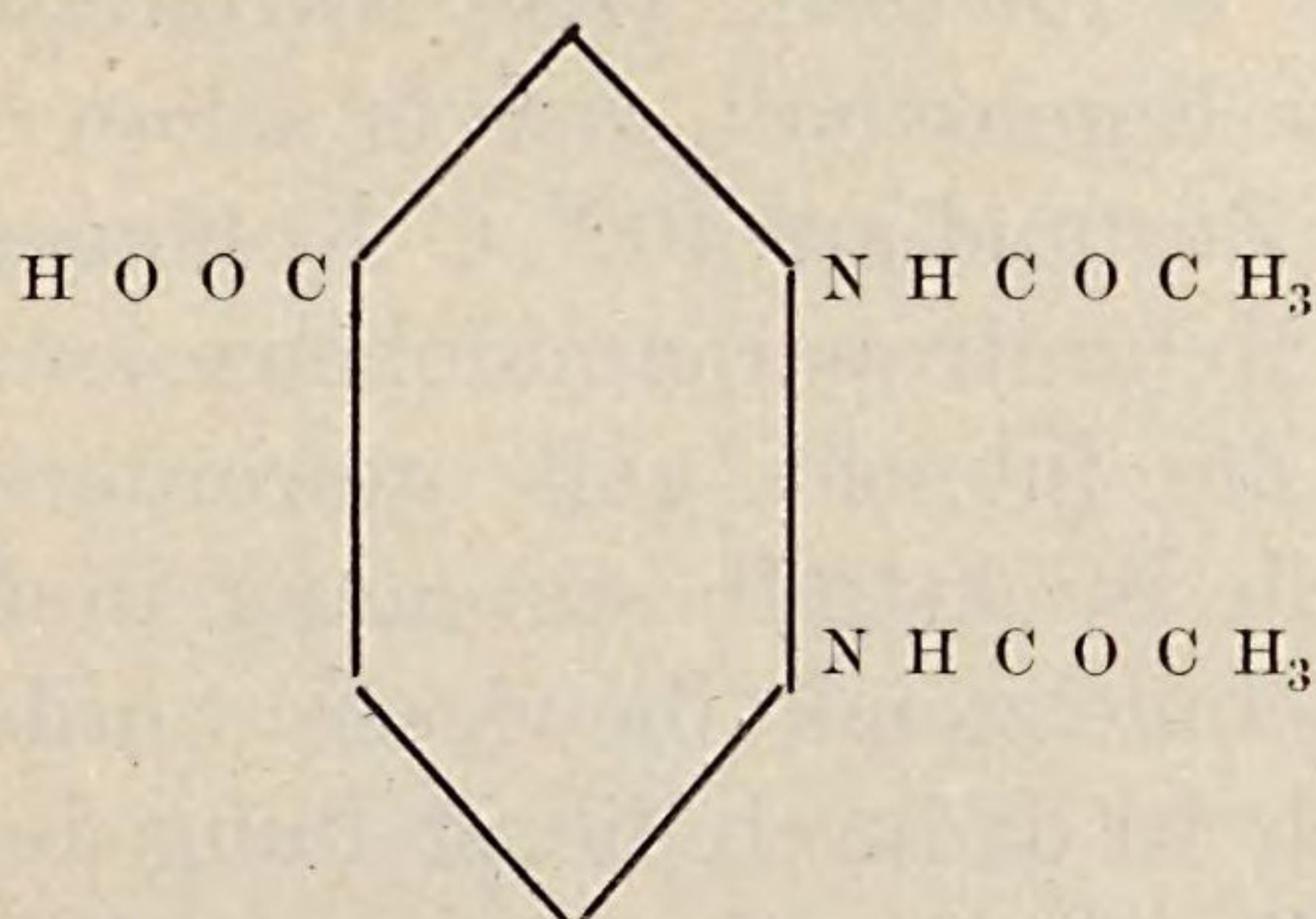
VI. Lässt man eine conc. Lösung von Phosgen in Benzol auf eine heisse Lösung der m-p-Diamidobenzoësäure einwirken, so gelangt man zu einem Metaphenylencarbonsäurecarbamid. Dasselbe ist in Alkohol, Aether, Cumol unlöslich und sehr schwer löslich in kochendem Eisessig, aus dem es in mikroskopischen weissen Nadelchen oder Täfelchen krystallisirt. In verdünnten kohlensauren Alkalien löst es sich schon in der Kälte sehr leicht, dagegen gar nicht in conc. Salzsäure. Erhitzt ist es bei 360°C . weder gesintert noch geschmolzen. Die Analyse entsprach folgender Formel:



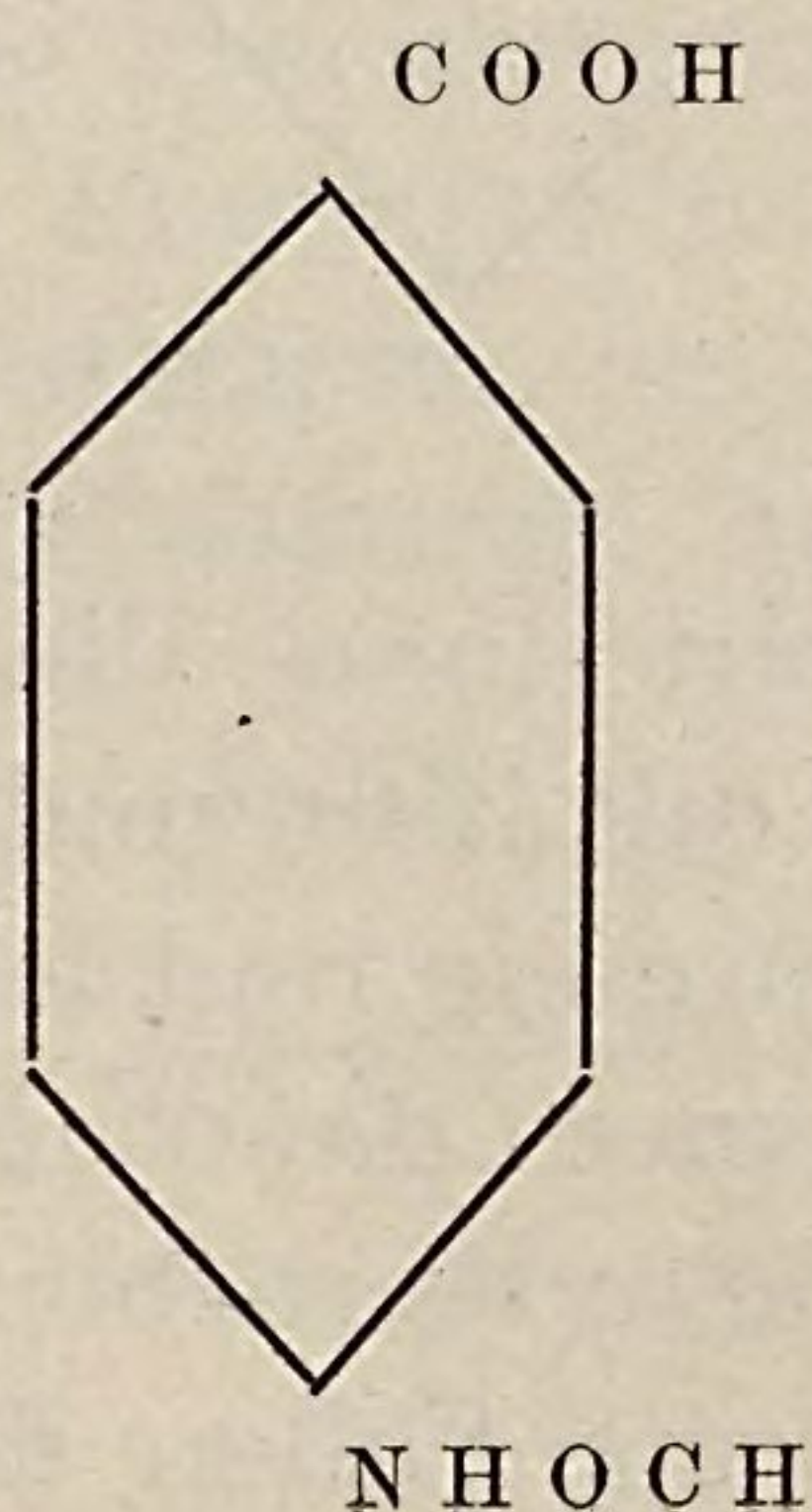
VII. Durch längeres Kochen der m-p-Diamidobenzoësäure mit einem grossen Ueberschuss von Essigsäureanhydrit erhält man eine Diacetylmetyaparadiamidobenzoësäure. Dieselbe ist in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus in weissen Nadeln. Auch in verdünntem Ammoniak ist der Körper sehr leicht löslich. In conc. Salzsäure ist derselbe ziemlich löslich, aber schwer in verdünnter Salzsäure. Die Substanz schmilzt bei 218° unter Gasentwicklung. Dassin der That eine Diacetylverbindung und nicht eine acetylrte Anhydrobase $+ \text{H}_2 \text{O}$ (welche beide Verbindungen gleiche empirische Formeln haben) vorliegt, geht daraus hervor, dass beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure, sowohl die ursprüngliche m-p-Diamidobenzoësäure zurückgebildet wird, was durch die Bildung eines schwarzen Azins mit Krokonsäure leicht nachgewiesen werden konnte, als auch dass zu gleicher Zeit die von Kaiser indirect hergestellte Acetanhydrobase entsteht, was durch Bestimmung der Eigenschaften und des Zersetzungspunktes nachgewiesen wurde, der bei 300° liegt.

Auch durch längeres Erhitzen der Diacetylverbindung auf 180° trat keine Schmelzpunktveränderung ein. Läge also eine acetylrte Anhydrobase

+ $\text{H}^2 \text{O}$ vor, so könnte durch Spaltung mit Salzsäure bloss die Anhydrobase entstehen und durch Erhitzen müsste das Wasser auszutreiben sein, was nicht den Thatsachen entspricht. Man muss also für die Verbindung folgende Constitution annehmen:

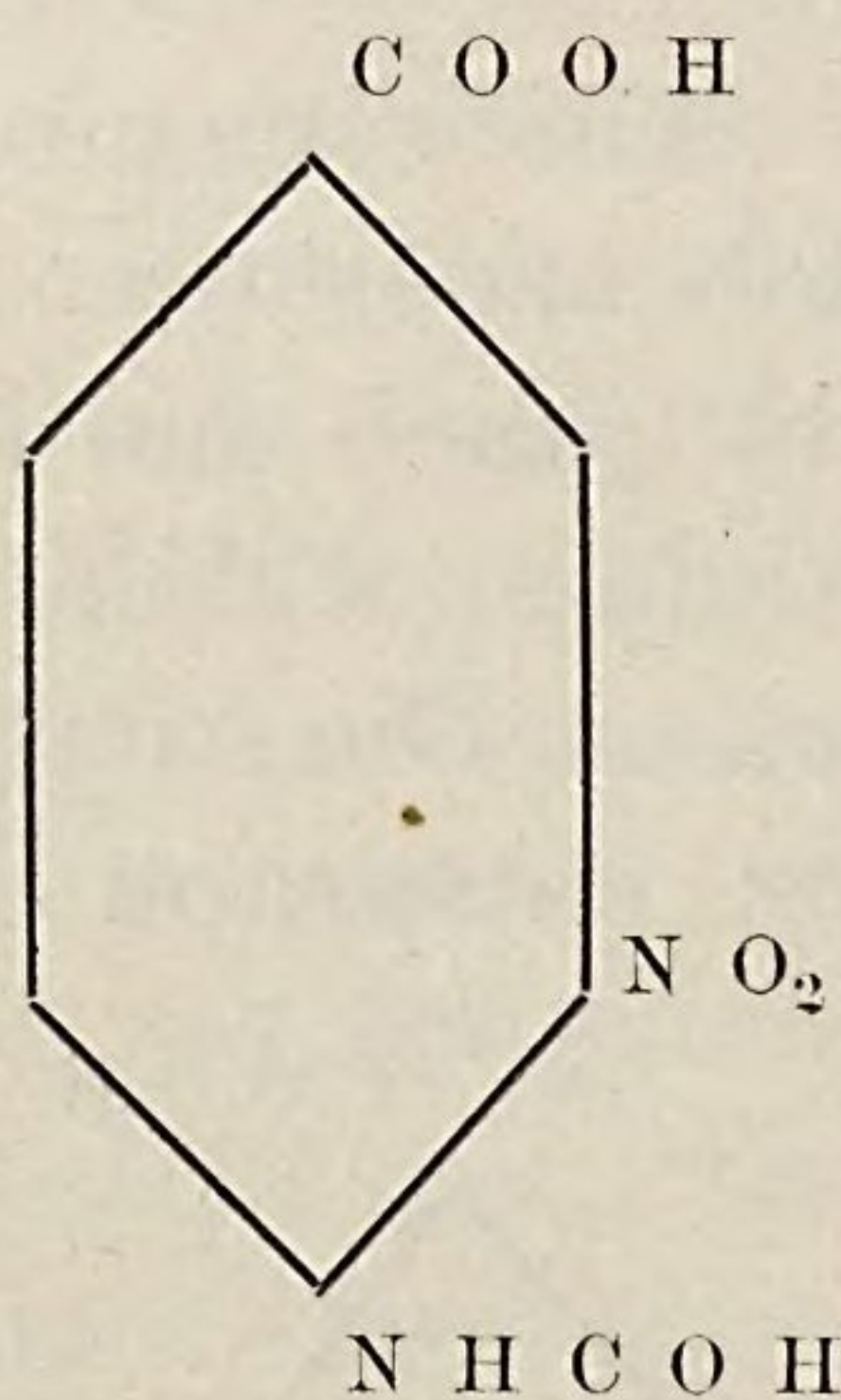


VIII. Durch längeres Kochen der p-Amidobenzoësäure mit starker Ameisensäure (1,2) erhält man eine Formylparaamidobenzoësäure. Sie ist in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus in kurzen, weissen Nadeln, welche bei 268°C . unter Gasentwicklung schmelzen. Die Analyse der im Exicator getrockneten Substanz entsprach folgender Formel:



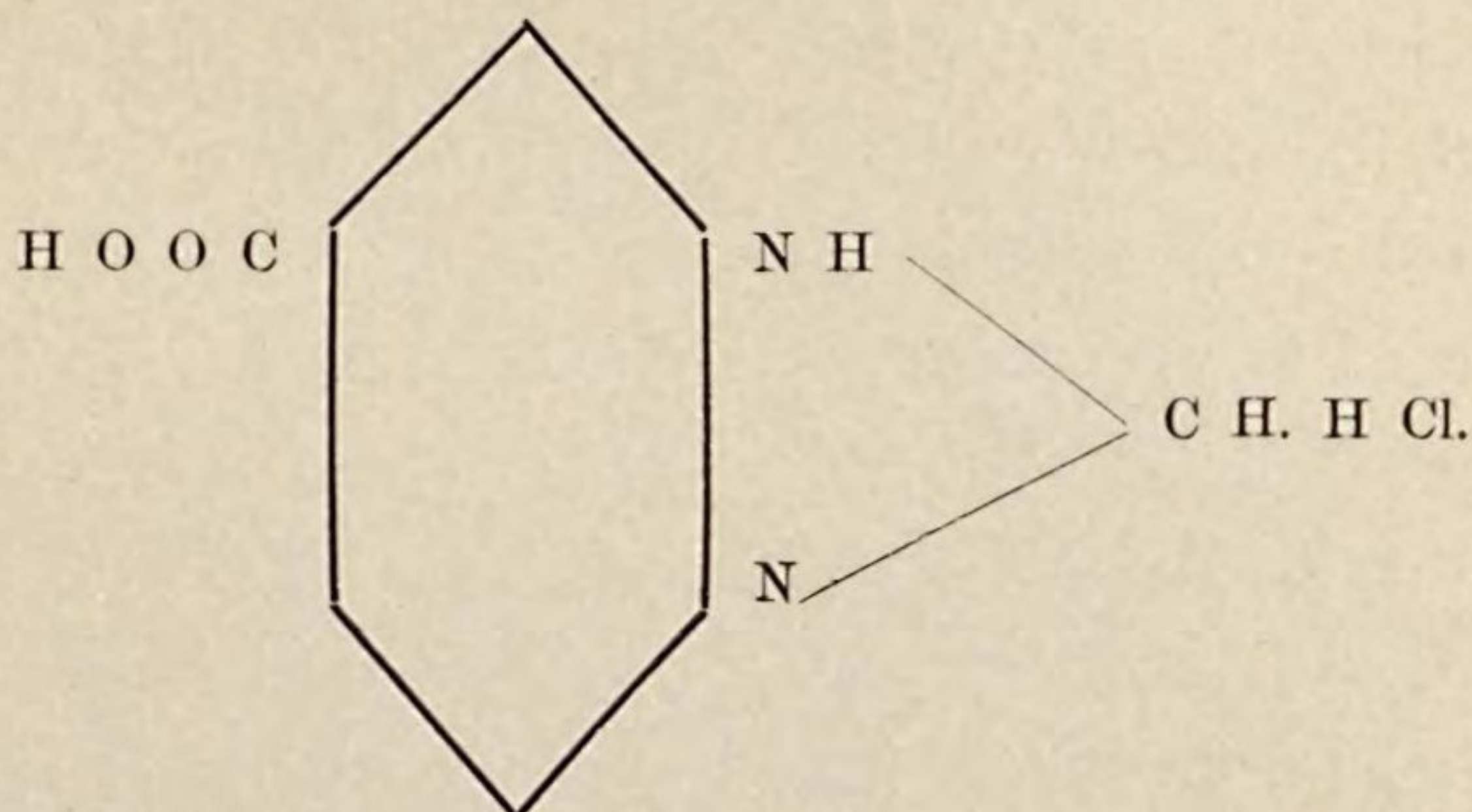
IX. Durch langsames Eintragen der Formylparaamidobenzoësäure in rauchende Salpetersäure unter Kühlung und Giessen auf Eis, erhält man eine Metanitroformylparaamidobenzoësäure. Dieselbe ist in heissem Alkohol leicht löslich und krystallisirt daraus in hellgelben Nadeln, welche bei 221° C. unter Gasentwicklung schmelzen. Der Nitrokörper zeigt die merkwürdige Eigenschaft, dass er schon beim Erhitzen im feuchten Zustand auf 100° C Kohlenoxyd abspaltet und in die Metanitroparaamidobenzoësäure übergeht, was schon die intensiv gelb gewordene Farbe zeigt und durch die Stickstoffbestimmung und den bei 284° liegenden Schmelzpunkt bewiesen wurde.

Zugleich ist dadurch die Stellung der Nitrogruppe bestimmt. Für die Analyse wurde die Substanz im Exicator getrocknet und entsprach folgender Formel:



X. a) Reducirt man die Metanitroformylparaamidobenzoësäure mit Zinn und Eisessig, dampft unter Zusatz von Salzsäure ein und leitet in die concentrirte Lösung Salzsäuregas, dann erhält man das Zinn-doppelsalz eines Phenylencarbonsäuremethenylamidins, welches durch Lösen, Fällen des Zinns mit Schwefel-

wasserstoff, Eindampfen, Kochen mit Thierkohle und Wiederfällen mit Salzsäuregas gereinigt wird. Das so erhaltene salzsaure Salz ist schon in kaltem Wasser sehr leicht löslich und die für die Analyse bei 50—60° C. getrocknete Substanz entsprach folgender Formel:

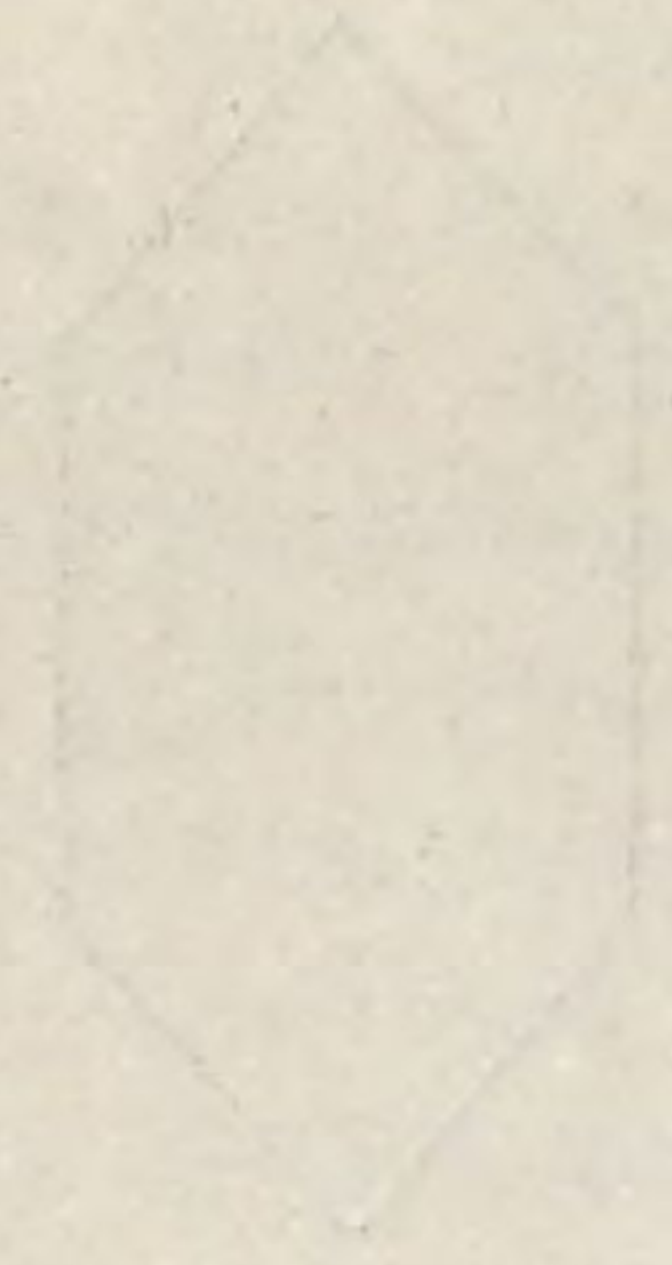


b) Die freie Base erhält man aus einer concentrirten heissen Lösung des salzsauren Salzes durch Zusatz von essigsaurem Natron. Das Amidin krystallisirt in weissen Nadeln, welche in Alkohol schwer löslich sind.

Ziemlich leicht löslich ist aber die Substanz in verdünnter heisser Ameisensäure. Erhitzt beginnt sich das Amidin bei 300° zu bräunen und ist bei 325° ganz schwarz geworden, ohne geschmolzen zu sein. Aus der salzsauren Lösung der Base werden durch verdünnte Schwefelsäure und Salpetersäure die in kaltem Wasser schwer löslichen schwefelsauren und salpetersauren Salze gefällt.



THE
JOURNAL
OF
THE
AMERICAN
MEDICAL ASSOCIATION
PUBLISHED WEEKLY
CHICAGO, ILL., U.S.A.



THE
JOURNAL
OF
THE
AMERICAN
MEDICAL ASSOCIATION
PUBLISHED WEEKLY
CHICAGO, ILL., U.S.A.



Zehra, Anton

Über einige Derivate der Benzidinmetamonomosulfosäure und über einige
Derivate der Metaparadiamidobenzoësäure

1890

Diss.chem. 13-38/41#Beibd.38

urn:nbn:de:bvb:12-bsb11586354-0